

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Claude DAUMAS

LICENCIÉ ÈS SCIENCES
INGÉNIEUR E. N. S. P. M.

Première thèse

**Contribution à l'étude de l'oxydation catalytique
du n-butane en butène et butadiène sur molybdate de cobalt**

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 5 mai 1970 devant la Commission d'Examen

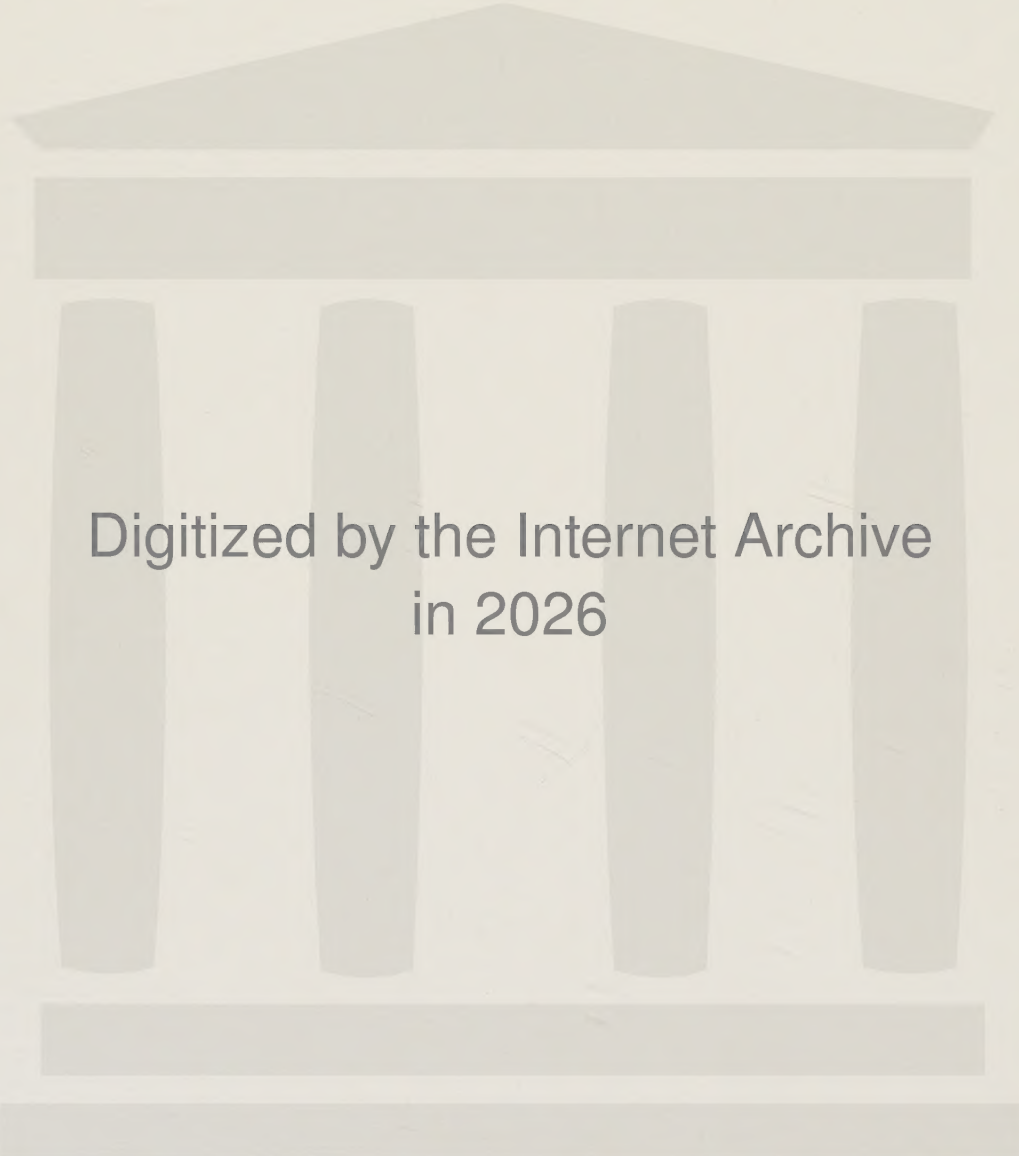
MM. les professeurs P. LAFFITTE *Président*

G. PANNETIER . . .

MM. R. MONTARNAL . .

L. SAJUS

} *Examineurs*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550210_0016

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Claude DAUMAS

LICENCIÉ ÈS SCIENCES
INGÉNIEUR E. N. S. P. M.

Première thèse

**Contribution à l'étude de l'oxydation catalytique
du n-butane en butène et butadiène sur molybdate de cobalt**

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 5 mai 1970 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs	P. LAFFITTE	Président
	G. PANNETIER	} Examineurs
MM.	R. MONTARNAL	
	L. SAJUS	



La présente étude a été effectuée dans les laboratoires de l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE.

J'adresse mes remerciements à M. le Professeur P. LAFFITTE, membre de l'Institut, qui a bien voulu présider ce jury, ainsi qu'à M. le Professeur G. PANNETIER, M. R. MONTARNAL et M. L. SAJUS qui ont accepté de faire partie de la Commission d'Examen.

Je tiens à remercier M. NAVARRE, Président Directeur Général de l'Institut Français du Pétrole, M. COUSSEMANT, ancien Directeur du Centre d'Etudes Supérieures de Raffinage et de Génie Chimique, à l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, ainsi que M. SAJUS, Directeur des Recherches Chimiques de Base à l'Institut Français du Pétrole, pour l'aide matérielle qu'ils ont bien voulu m'accorder.

J'adresse tout particulièrement à M. MONTARNAL, Maître de Recherches à l'Institut Français du Pétrole et à M. BOUTRY l'expression de ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

J'exprime ma vive reconnaissance à M. le Professeur PANNETIER et à M. COURTINE, Maître-Assistant, qui ont bien voulu collaborer à l'étude cristallographique du molybdate de cobalt.

Je remercie très sincèrement les secrétaires de la Division Recherches Chimiques de Base pour l'aide précieuse qu'elles m'ont apportée pour la réalisation de cette thèse.

Je remercie enfin les ingénieurs et techniciens des laboratoires de la Division Recherches Chimiques de Base et du laboratoire de Physique, ainsi que tous mes camarades de thèse pour leurs conseils et leur sympathie qui m'ont été des plus précieux.

SOMMAIRE

	pages
INTRODUCTION GENERALE	1
<u>CHAPITRE I - ETUDE EXPLORATIVE DE LA REACTION D'OXYDATION DU n-BUTANE</u>	3
I.1. <u>Généralités</u>	3
I.2. <u>Etude de la préparation du catalyseur</u>	4
I.21. Choix de la préparation	4
I.22. Caractérisation des catalyseurs	12
I.23. Evolution des catalyseurs	15
I.3. <u>Etude de l'activité catalytique</u>	16
I.31. Conditions expérimentales	16
I.32. Résultats expérimentaux	16
I.4. <u>Essai d'interprétation</u>	19
I.41. Schéma réactionnel	19
I.42. Mécanisme	20
I.5. <u>Conclusion</u>	20
<u>CHAPITRE II - ETUDE DU SOLIDE CATALYTIQUE</u>	23
II.1. <u>Introduction</u>	23
II.2. <u>Etude des phases oxydées</u>	23
II.21. Généralités	23
II.22. Préparations des phases oxydées (a) et (b)	25
II.23. Identification de la phase (a)	28
II.24. Stabilité des phases oxydées (a) et (b)	31
II.25. Conclusion de l'étude des phases oxydées	33

II.3. <u>Etude de la phase réduite</u>	34
II.31. Généralités	34
II.32. Préparation de la phase réduite	34
II.33. Caractérisation de la phase réduite	35
II.34. Conclusion de l'étude de la phase réduite	38
II.4. <u>Conclusion de l'étude du solide catalytique</u>	38
 <u>CHAPITRE III - ETUDE DE LA REACTION D'OXYDATION DU n-BUTANE</u>	 41
III.1. <u>Introduction</u>	41
III.2. <u>Etude des réactions gaz-solide</u>	41
III.21. Cinétique de l'évolution du catalyseur	42
III.22. Etude de l'évolution de la réaction par la méthode microcatalytique pulsée	47
III.3. <u>Etude cinétique de la réaction</u>	55
III.31. Rappels	55
III.32. Cinétique initiale de l'oxydation du n-butane	56
III.33. Cinétique initiale de l'oxydation des produits de la réaction	59
III.34. Cinétique courante de l'oxydation du n-butane	64
III.35. Conclusion	69
 <u>CHAPITRE IV - INTERPRETATION</u>	 71
IV.1. <u>Interprétation : cinétique initiale</u>	72
IV.2. <u>Interprétation : cinétique courante</u>	76
IV.3. <u>Interprétation analytique du mécanisme</u>	78
IV.4. <u>Remarques complémentaires</u>	79
 CONCLUSIONS GENERALES	 83
ANNEXE I - APPAREILLAGE	87
ANNEXE II - ANALYSE	91
BIBLIOGRAPHIE	93

INTRODUCTION GENERALE

La formation d'oléfines et de dioléfines à partir de paraffines de même structure hydrocarbonée nécessite une réaction de déshydrogénation de ces dernières. Pour des raisons de thermodynamique, la déshydrogénation de paraffines ne peut s'effectuer avec un rendement suffisant en oléfines et en dioléfines correspondantes, que dans les domaines des faibles pressions et des températures élevées. Ces conditions draconiennes entraînent généralement une désactivation rapide des catalyseurs utilisés par suite de réactions secondaires qui entraînent la formation de dépôt carboné.

Pour cette raison, nous avons cherché à éviter l'utilisation de ces conditions très sévères, en introduisant comme réactif, en plus de la paraffine, l'oxygène qui favorise la formation d'oléfines et de dioléfines correspondantes par élimination de l'hydrogène formé. De plus la présence d'oxygène empêche la formation de dépôt carboné sur le catalyseur et diminue ainsi sa désactivation.

Le catalyseur industriel (oxyde de chrome supporté sur alumine) utilisé pour la déshydrogénation catalytique du n-butane en butène et butadiène perd son activité en présence d'oxygène ; il nous a donc fallu trouver un autre solide catalytique qui permette l'emploi efficace d'oxygène.

L'examen de la bibliographie portant sur les réactions d'oxydation des hydrocarbures montre que les réactions d'oxydations des paraffines se font en général par des mécanismes radicalaires même en présence de solides qui en fait ne sont utilisés que comme initiateur de radicaux (peroxydes) (1), par contre dans le cas des hydrocarbures oléfiniques les

exemples de réactions d'oxydations catalytiques sont nombreux, en les examinant de façon plus complète quelques catalyseurs comme l'oxyde de vanadium V_2O_5 , le molybdate de bismuth ou le molybdate de cobalt ont pu être sélectionnés.

Parmi ces catalyseurs seul le molybdate de cobalt s'est révélé efficace pour effectuer la déshydrogénation des paraffines en présence d'oxygène.

Notre travail a été abordé par une étude explorative de l'oxydation du n-butane pour se poursuivre par des études particulières et plus approfondies des phases catalytiques, de la cinétique gaz-solide et, enfin de la cinétique de cette oxydation.

CHAPITRE I

ETUDE EXPLORATIVE DE LA
REACTION D'OXYDATION DU n-BUTANE1.1.1. GENERALITESI.1. GENERALITES

L'étude bibliographique plus détaillée de la réaction d'oxydation catalytique du n-butane montre que les travaux portant sur ce sujet sont peu nombreux et souvent contemporains de notre travail. L'un des travaux traite de la formation à partir de cette paraffine d'anhydride maléique, le résultat obtenu par ces auteurs (2) (3) (4) montre que les réactions de dégradation en monoxyde et dioxyde de carbone sont bien plus importantes que la réaction de formation de l'anhydride maléique. Le reste de la littérature sur ce sujet est représenté par des brevets (5) (6) qui traitent de l'oxydation catalytique du n-butane en butène et butadiène, les résultats qui y sont présentés montrent surtout la formation prépondérante de butène.

D'autres oxydations du n-butane en butène et butadiène ont été réalisées avec un agent oxydant autre que l'oxygène en particulier l'iode qui favorise la réaction de déshydrogénation du n-butane.

Dans l'étude explorative, nous avons commencé par étudier le catalyseur ; il a donc fallu déterminer une méthode de préparation, et pour cela étudier l'influence de celle-ci sur l'activité catalytique. Les conditions opératoires employées dans le test catalytique, permettant de définir la meilleure préparation sont différentes de celles utilisées lors de l'étude de la cinétique catalytique, il a été vérifié que ces conditions expérimentales n'influaient en rien sur le classement des catalyseurs. Ce changement de conditions opératoires a été nécessaire pour améliorer le profil de température dans le lit catalytique.

Après avoir précisé la méthode de préparation du catalyseur, nous avons tenté une caractérisation structurale de celui-ci, puis notre travail s'est poursuivi par l'étude de la réaction catalytique proprement dite.

I.2. ETUDE DE LA PREPARATION DU CATALYSEUR

I.21. Choix de la préparation

Dans le but d'obtenir des catalyseurs bien définis, nous avons étudié la préparation du molybdate de cobalt ; pour cela, successivement notre attention s'est portée sur le mode de préparation et sur l'influence du rapport cobalt/molybdène. Les catalyseurs ont été comparés et classés par leurs activités catalytiques dans la réaction d'oxydation du n-butane réalisée dans les conditions opératoires suivantes :

pression partielle de n-butane	$P_B = 0,95 \text{ à } 0,9 \text{ atm}$
pression partielle d'oxygène	$P_O = 0,05 \text{ à } 0,1 \text{ atm}$
température de réaction	$= 425^\circ\text{C}$
temps de contact (TPN)	$\theta = 300 \text{ g.mn.mol}^{-1}$

Les analyses ont été effectuées par chromatographie gaz-liquide. Les résultats sont exprimés (en moles) :

- . par la conversion sur le n-butane

$$C = 100 \frac{\text{quantité de n-butane transformé}}{\text{quantité de n-butane introduit}}$$

- . par la conversion sur l'oxygène définie de façon analogue : Co_2
- . par le rendement en produit i

$$R_i = 100 \frac{\text{quantité de n-butane transformé en produit i}}{\text{quantité de n-butane introduit}}$$

- . par la sélectivité en produit i $S_i = 100 \frac{R_i}{C}$

A. Choix du type de préparation (pour un même rapport $\frac{\text{Co}}{\text{Mo}} = 1,0$)

Le molybdate de cobalt peut être préparé par différentes méthodes ; elles se différencient par les réactifs employés et par le mode opératoire mis en oeuvre.

Nous avons essayé les quatre types de préparation suivants :

a/ Préparation du molybdate de cobalt par mélange d'oxydes

On réalise un mélange intime de trioxyde de molybdène MoO_3 et d'oxyde de cobalt Co_3O_4 en quantité stoechiométrique. Ce mélange est ensuite chauffé sous air pendant 16 h à 550°C . Le solide obtenu est un mélange hétérogène de couleur brun foncé.

b/ Préparation du molybdate de cobalt par mélange de sels

On réalise un mélange intime et finement broyé de paramolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et de nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en quantité stoechiométrique. Ce mélange est ensuite chauffé à l'étuve à 120°C pendant 4 h de façon à éliminer les molécules d'eau, puis il est porté au four à 400°C pendant 4 h pour décomposer le nitrate ; le résidu solide est calciné sous air pendant 16 h à 550°C . Le composé obtenu est de couleur grise et présente une grante hétérogénéité.

c/ Préparation du molybdate de cobalt par mélange de solutions de sels

On prépare dans de l'eau distillée à 60°C des solutions de paramolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0,3\text{ mole l}^{-1}$) et de nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 moles l^{-1}). On mélange les deux solutions de façon à obtenir un rapport Co/Mo égal à 1, puis on porte le tout à l'étuve à 90°C , un résidu solide bleu-violet apparaît, il est calciné sous air pendant 16 h à 550°C . Le solide obtenu de couleur violet clair est assez homogène.

d/ Préparation du molybdate de cobalt par co-précipitation

On réalise un mélange de deux solutions de paramolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt, comme dans la préparation précédente, ensuite on ajoute goutte à goutte ($7\text{ mm}^3\text{ mn}^{-1}$) une solution basique (NH_4OH , ou monoéthanolamine $\text{NH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-OH}$) de normalité donnée ; il se forme un précipité abondant ; ce précipité est filtré, séché à l'étuve à 110°C , puis calciné sous air pendant 16 h à 550°C . Le solide obtenu violet clair est très homogène. Une préparation semblable peut être réalisée par co-précipitation à partir d'une solution de trioxyde de molybdène (MoO_3) dans de l'ammoniaque et d'une solution de nitrate de cobalt.

Les performances catalytiques (tableau I.1) montrent que les solides obtenus par les méthodes de préparation c et d sont plus actifs ; remarquons que par ces préparations les solides catalytiques étaient plus homogènes.

Tableau I.1

Influence du type de préparation
sur l'activité catalytique

P_{O_2} atm	$P_{C_4H_8}$ atm	préparation	C	S_{CO+CO_2}	$S_{C_4H_8+C_4H_6}$	C_{O_2}	$S_{m^2/g}$	$\frac{C^*}{S}$	$\frac{R^*}{S}$
0,05	0,95	a	0,1	4,0	94,3	4,2	1,2	0,08	0,077
0,05	0,95	b	1,0	12,5	86,5	25,4	5,5	0,18	0,160
0,05	0,95	d	3,7	6,5	78,5	69,4	13,0	0,28	0,220
0,10	0,90	c	2,2	16,3	82,6	24,5	8,4	0,26	0,216
0,10	0,90	d	4,2	15,5	80,2	57,2	13,0	0,32	0,260

* On a calculé en première approximation les rapports C/S et R/S, il est bien entendu que pour être plus rigoureux, il aurait fallu évaluer le rapport k/S (k constante de vitesse, S surface spécifique)

B. Influence du rapport Co/Mo

Notre but étant de choisir une préparation donnant le meilleur catalyseur, nous avons poursuivi l'étude par l'influence des proportions respectives de molybdène et de cobalt sur l'activité catalytique des types de préparation les plus efficaces.

Nous nous sommes donc surtout intéressés aux préparations c et d ; la littérature montre d'après les travaux de Corbet (7) que si le pH de précipitation est inférieur à 6 le rapport Co/Mo est toujours égal à 1,0 et que si le pH de précipitation est supérieur à 6, le rapport Co/Mo devient supérieur à 1,0 ; de ce fait une préparation par co-précipitation ne peut faire varier le rapport Co/Mo de part et d'autre de la valeur 1,0. Pour ce faire, nous avons employé la méthode de préparation c par mélange de solutions de sels, en fixant la quantité de cobalt et en faisant varier la quantité de molybdène, ainsi tout le domaine depuis Co/Mo = 0 à Co/Mo = α a été décrit.

Les résultats (figure 1, tableau I.2) montrent que le meilleur rendement en butadiène et butène rapporté à la surface est obtenu avec un catalyseur ayant un rapport Co/Mo = 1,0 ; remarquons qu'en présence du seul cobalt, la conversion importante résulte de la grande activité de dégradation en oxydes de carbone CO et CO₂.

Tableau I.2

Influence du rapport Co/Mo
sur l'activité catalytique

Conditions opératoires : P_B = 0,9 atm ; P_O = 0,1 atm ; T = 425°C

$\frac{\text{Co}}{\text{Mo}}$	C	S _{CO + CO₂}	S _{C₄H₈ + C₄H₆}	C _{O₂}	S _{m²/g}	$\frac{\text{C}}{\text{S}}$
0,00	0,0	—	—	—	0,7	
0,10	0,1	7,3	90,0	3,0	1,6	0,06
0,20	0,7	10,0	87,8	7,8	3,6	0,17
0,40	1,6	10,6	85,6	16,7	7,5	0,21
0,67	2,0	14,9	81,6	29,4	9,0	0,23
1,00	2,2	16,3	82,6	31,5	8,4	0,26
1,50	1,5	28,5	70,7	35,4	8,0	0,19
2,00	2,0	35,0	60,0	63,8	8,0	0,25
α	2,6	91,5	8,5	100,0	4,0	0,65

En résumé des résultats précédents, nous pouvons en déduire que d'une part la préparation par co-précipitation des réactifs permet la formation de solides plus actifs dans la réaction étudiée et que, d'autre part le rapport Co/Mo = 1,0 est nécessaire pour obtenir le meilleur rendement en butène et butadiène.

Pour ces raisons la préparation du catalyseur par co-précipitation a été choisie.

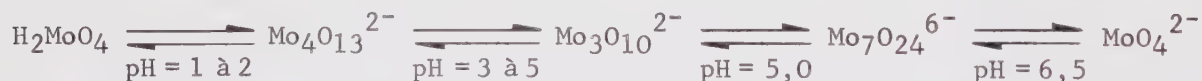
C. Influence des conditions de précipitation sur l'activité catalytique

La préparation choisie faisant intervenir une réaction de double décomposition entre le molybdate d'ammonium et le nitrate de cobalt, il nous a paru nécessaire d'étudier l'évolution de la solution de ces sels de départ et l'évolution du mélange de ces deux sels avec le pH et la température de précipitation.

a/ Evolution des solutions des sels initiaux

1. Evolution du paramolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Les molybdates d'ammonium sont très sensibles au milieu acide ou au milieu basique ; la littérature (8) montre que sous l'influence des bases le paramolybdate d'ammonium se transforme en molybdate normal $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$ et sous l'influence des acides le paramolybdate se transforme en tri-, puis tétramolybdate et enfin en acide molybdique qui précipite.



Nous avons confirmé ces résultats, en effet, en présence d'ammoniaque (NH_4OH) ou de monoéthanolamine $(\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2)$, la transition



a lieu pour un pH égal à 7, la température n'ayant que très peu d'influence sur cet équilibre.

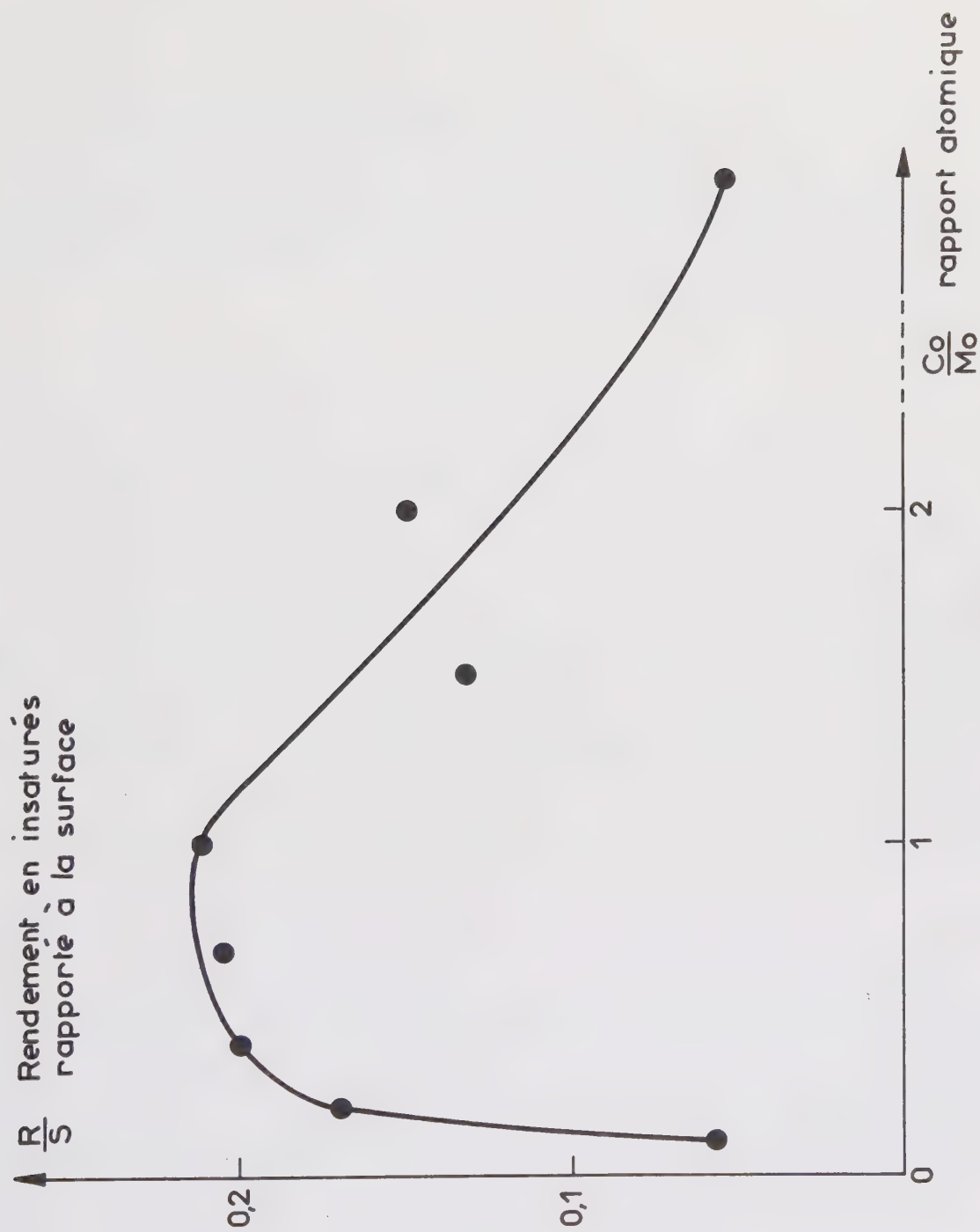


Figure 1

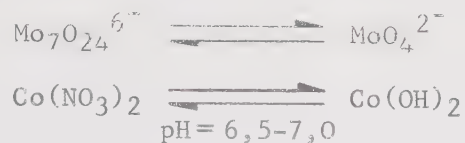
EVOLUTION DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE
(RENDEMENT RAPPORTE A LA SURFACE)

AVEC LE RAPPORT $\frac{CO}{MO}$

2. Evolution du nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

L'addition d'une base sur ce sel provoque la formation d'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$; cette réaction a lieu aux environs de pH 6,5 à 7.

En résumé ces deux sels, sels de départ de la réaction de co-précipitation se transforment pris séparément au même pH en composés favorables à la formation du molybdate de cobalt



b/ Influence du pH de précipitation

1. Préparation du molybdate de cobalt hydraté à différents pH

Ces précurseurs hydratés ($\text{CoMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ont été préparés par la méthode d ; pour réaliser la co-précipitation nous avons utilisé la monoéthanolamine. La quantité de base a été maintenue constante, sa normalité variant. Les précurseurs hydratés ont été analysés par fluorescence X ou par dosage chimique ; si le pH de précipitation est inférieur ou égal à 7,0 le rapport Co/Mo reste égal à 1,0, par contre si le pH de précipitation devient supérieur à 7,0, le rapport Co/Mo est supérieur à 1,0.

Une analyse spectrale (X et IR) a été aussi réalisée sur ces composés, les résultats seront discutés plus loin.

2. Influence du pH de précipitation sur l'activité catalytique

Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau I.3, ils montrent que l'activité catalytique passe par un maximum pour une zone de pH de précipitation de 6,0 à 7,0.

L'influence du pH a été aussi évaluée dans des conditions opératoires semblables à celles utilisées lors de l'étude cinétique (tableau I.4) ; les résultats sont identiques aux précédents.

Tableau I.3

Influence du pH de précipitation

Conditions opératoires : $P_B = 0,9 \text{ atm}$; $P_O = 0,1 \text{ atm}$;
 $T = 425^\circ\text{C}$; $\theta = 300 \text{ g.mn.mol}^{-1}$

pH	C	S_{CO+CO_2}	$S_{C_4H_8+C_4H_6}$	C_{O_2}	$S_{m^2/g}$	$\frac{C}{S}$	$\frac{R}{S}$
3,8	2,2	17,6	77,0	32,8	—	—	—
4,0	4,1	15,5	80,2	57,2	13,5	0,31	0,244
4,5	4,6	14,8	77,9	62,0	13,4	0,33	0,257
5,5	5,0	19,2	74,7	88,5	14,0	0,35	0,261
6,1	5,2	19,8	71,2	93,0	12,5	0,41	0,292
6,7	5,5	20,2	71,1	98,0	12,0	0,45	0,320
7,1	4,9	13,1	85,2	53,0	14,0	0,35	0,30
7,6	2,6	31,0	69,0	60,0	—	—	
8,0	3,1	34,2	65,8	73,0	8,0	0,38	0,250

Tableau I.4

Influence du pH de précipitation

Conditions opératoires : $P_B = 0,1 \text{ atm}$; $P_O = 0,1 \text{ atm}$; $P_{N_2} = 0,8 \text{ atm}$;
 $T = 500^\circ\text{C}$; $\theta = 600 \text{ g.mn.mol}^{-1}$

pH	C	S_{CO+CO_2}	$S_{C_4H_8+C_4H_6}$	C_{O_2}	$S_{m^2/g}$	$\frac{C}{S}$	$\frac{R}{S}$
4,0	24,5	63,2	31,5	91,2	13,5	1,8	0,57
6,1	27,7	61,0	36,4	98,1	12,5	2,1	0,78
7,1	21,0	50,0	49,1	65,4	14,0	1,5	0,73

● Influence de la température de précipitation

Des précurseurs ont été préparés à différentes températures de précipitation par la méthode d ; les résultats ont montré qu'à pH constant la température n'a que peu d'influence sur l'activité catalytique.

D. Conclusion sur l'étude du molybdate de cobalt hydraté

Des résultats exposés, on peut en déduire :

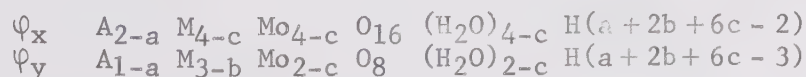
- . qu'il est préférable de préparer des catalyseurs par une méthode faisant intervenir une co-précipitation entre le sel d'ammonium $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ et le sel de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.
- . qu'au cours de cette préparation, il est souhaitable d'avoir un rapport $\text{Co/Mo} = 1,0$ et un pH de précipitation de l'ordre de 6,5.

On peut espérer maintenant faire un essai d'interprétation en s'intéressant d'un peu plus près à la structure des précurseurs hydratés. La littérature montre d'après Corbet (7) qu'en fonction du pH de précipitation apparaissent deux formes de molybdate de cobalt hydraté, l'une de type A de rapport $\text{Co/Mo} = 1,0$, l'autre de type B de rapport $\text{Co/Mo} > 1$; ces deux types ont des spectres de diffraction aux rayons X différents, ce qui permet de penser que l'on est en présence de deux composés différents.

Une étude plus complète a été entreprise par Pezerat (9) dans laquelle il montre qu'en fonction du rapport $\varphi = [\text{A}] : 2 [\text{Mo}]$ ($[\text{A}]$ correspond au métal de la base employée pour la précipitation) il apparaît trois phases principales φ_c , φ_x , φ_y .

Ces phases ont été indexées dans le système triclinique pour φ_c , monoclinique pour φ_x et rhomboédrique pour φ_y , dans ces phases le molybdène a une coordinence tétraédrique (MoO_4) et le cobalt une coordinence octaédrique (CoO_6). Les phases φ_x et φ_y apparaissent pour des pH de précipitation compris entre 5,5 et 6,5 dans la zone où effectivement l'équilibre en solution commence à être déplacé vers les ions MoO_4^{2-} , dans lesquels la coordinence du molybdène est tétraédrique alors qu'elle est octaédrique pour tous les ions polymolybdates.

Pezerat a donné une formule probable à ces composés φ_x et φ_y dans laquelle M désigne l'un des trois métaux suivants Co-Ni-Zn



La différence entre les phases φ_x et φ_y étant essentiellement d'ordre structural, il existe en effet un ordre dans la couche octédrique de la phase φ_x alors qu'il n'en existe pas dans le cas de la phase φ_y . On remarque la proportion importante du cation de la base employée dans la formule des phases φ_x et φ_y , de ce fait il nous a paru utile de doser la quantité d'azote présente sous forme d'ammonium dans les précurseurs hydratés,; nos résultats sont en accord avec les formules proposées par Pezerat.

En conclusion, on peut supposer que dans la zone de pH de 6 à 7, on a formé un mélange des phases φ_x et φ_y avec une prépondérance marquée pour la phase φ_x , cette phase étant peut-être responsable en partie de la meilleure activité catalytique observée. Pour la suite de notre étude, ces précurseurs hydratés du molybdate de cobalt ont été appelés P.

I.22. Caractérisation des catalyseurs

Les précurseurs P ont été calcinés dans diverses conditions de température et d'atmosphère réactionnelle. Dans les catalyseurs obtenus, caractérisés par leur surface spécifique et leur diagramme de diffraction X Debye Scherrer, plusieurs types de structures cristallines ont été mises en évidence ; les principales sont :

- . le molybdate de cobalt monoclinique CoMoO_4 (10)

- . le molybdite de cobalt, observé par Colleuille (11) que nous (12) avons pu indexer à une structure hexagonale, dont nous présentons (tableau I.5) le spectre de diffraction X et les paramètres, peu différents de ceux trouvés par Katz (13) qui attribue à ce composé la formule $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$.

- . une troisième structure moins bien connue, signalée par d'autres auteurs (7) (14) (15) et que nous appellerons γ (14) ; son diagramme de diffraction X la caractérise de façon formelle à partir d'une raie principale très intense à $3,37 \text{ \AA}$ accompagnée de raies secondaires (spectre 1, figure 3). En outre de faibles proportions de MoO_3 , Co_3O_4 ou CoO sont présentes.

Tableau I.5

Spectre de diffraction X
du molybdite de cobalt

dÅ	h,K,l	I/Io	dÅ	h,K,l	I/Io
4,900	002	75	1,990	203	30
3,508	102	75	1,871	114	20
2,897	110	15	1,753	204	15
2,739	103	30	1,633	006	25
2,510	200	100	1,545	205	25
2,450	004	80	1,489	303	50
2,205	104	10	1,449	220	50

paramètres $a = 5,795 \text{ \AA}$ $c = 9,800 \text{ \AA}$

Quatre catalyseurs I, II, III, IV ont ainsi été préparés, selon les conditions présentées dans le tableau I.6 ; elles conduisent en général à un mélange de phases, que nous avons évalué numériquement dans le but d'alléger l'exposé, cette évaluation faite en négligeant les oxydes MoO_3 , Co_3O_4 ou CoO , n'est évidemment donnée qu'à titre qualitatif du fait de la difficulté de disposer d'étalons purs et du degré de cristallisation variable selon les phases. La présence de molybdite, dans le produit final après calcination sous atmosphère d'azote, montre l'influence réductrice de l'ammonium faisant partie du réseau cristallin du précurseur et confirme ainsi nos conclusions sur ces composés.

Tableau I.6

Evolution des catalyseurs

produit de départ	conditions opératoires			produit final
	T°C	temps en h	atmosphère	
précurseur P	800	8	O ₂	I CoMoO ₄
précurseur P	800	8	N ₂	II 0,5 γ + 0,45 molybdite + 0,05 CoMoO ₄
précurseur P	550	8	O ₂	III 0,9 γ + + 0,10 CoMoO ₄
précurseur P	550	8	N ₂	IV 0,7 γ + 0,25 molybdite + 0,005 CoMoO ₄
phase γ	500	2	2 % H ₂ ds N ₂	molybdite
phase γ	500	2	10 % C ₄ H ₈ ds N ₂	molybdite
phase γ	500	2	10 % C ₄ H ₁₀ ds N ₂	γ + molybdite
phase γ	500	8	O ₂	γ
phase γ	800	8	O ₂	CoMoO ₄
molybdite	500	2	2 % H ₂ ds N ₂	molybdite
molybdite	500	2	10 % C ₄ H ₁₀ ds N ₂	molybdite
molybdite	500	8	O ₂	0,9 γ 0,1 CoMoO ₄
CoMoO ₄	500	2	2 % H ₂ ds N ₂	γ $\longrightarrow$ molybdite
CoMoO ₄	500	2	10 % C ₄ H ₈ ds N ₂	γ $\longrightarrow$ molybdite
CoMoO ₄	500	2	10 % C ₄ H ₁₀ ds N ₂	CoMoO ₄
CoMoO ₄	500	8	O ₂	CoMoO ₄

I.23. Evolution des catalyseurs

Dans le but d'étudier l'influence des constituants du mélange réactionnel sur la composition des catalyseurs, c'est-à-dire leur comportement en milieu oxydant ou réducteur, ces masses catalytiques ont été traitées dans différentes atmosphères et l'évolution des phases les plus importantes a été suivie (tableau I.6).

A. Phase γ

A la température de réaction 500°C, l'hydrogène et le butène provoquent la formation de molybdite, le butane permet également le passage au molybdite, mais avec une vitesse plus faible. A 500°C, l'oxygène ne modifie pas la phase γ , mais à 800°C, on observe une transformation en molybdate ; par contre, le chauffage de la phase γ en atmosphère inerte ne permet pas le passage au molybdate.

B. Phase molybdite

A la température de réaction, l'hydrogène et le butane ne modifient pas la structure molybdite ; l'oxygène provoque son évolution vers la phase γ accompagnée d'un faible pourcentage de molybdate.

C. Phase molybdate

Elle est susceptible d'être réduite par l'hydrogène et par le butène dès 500°C. A la température de réaction elle est stable en présence de butane ou d'oxygène.

Ces résultats montrent la réactivité à 500°C des structures γ et molybdite en présence de réactifs pris isolément. Ils fournissent de plus les conditions de synthèse les plus sélectives de chaque phase, selon les techniques utilisées.

I.3. ETUDE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE

I.31. Conditions expérimentales

L'expérimentation a été effectuée dans un réacteur tubulaire classique fonctionnant en régime dynamique sous pression atmosphérique. Le catalyseur sous forme de poudre (grains de diamètre compris entre 70 et 160 μ) était disposé en lit fixe et dilué avec un même volume de quartz de granulométrie voisine, la densité de remplissage du catalyseur étant toujours voisine de 0,8 ; le reste du réacteur était rempli d'alumine α . Les conditions d'expérimentation de référence correspondaient à :

- . 10 % de n-butane ; 10 % d'oxygène ; 80 % d'azote (% vol)
- . température = 500°C ; temps de contact $\theta = 1000 \text{ g.mn.mol}^{-1}$ (TPN)

Les butènes ont été considérés dans leur ensemble. En l'absence de catalyseur la conversion est très faible (0,8 %) et a d'ailleurs été soustraite des divers résultats présentés. L'absence de limitation cinétique par des processus diffusionnels a été vérifiée.

I.32. Résultats expérimentaux

A. Expérimentation dans les conditions de référence avec différents catalyseurs

a/ Performances catalytiques

1. En régime stationnaire (tableau I.7)

L'activité des catalyseurs correspondant aux 4 premières lignes du tableau I.6 a d'abord été mesurée après 4 h de fonctionnement.

La phase molybdate présente une activité catalytique très faible. Les 3 autres catalyseurs présentent, en régime stationnaire, des performances stables et des activités spécifiques (par m^2) très voisines malgré des structures initialement différentes, corrélativement celles-ci évoluent vers un état commun.

Pour mieux caractériser cette évolution le régime transitoire a été étudié à partir des préparations les plus monophasiques, molybdate, γ et molybdite dont les conditions de synthèse se déduisent des résultats du tableau I.6.

2. En régime transitoire (figure 2)

Dans ces expériences, l'atmosphère était d'abord celle permettant l'obtention sélective de la phase considérée, puis l'activité catalytique et les évolutions structurales étaient suivies dès l'alimentation par le mélange réactionnel, c'est-à-dire pratiquement à partir de 4 mn. Les surfaces spécifiques des catalyseurs correspondant aux phases molybdate, γ et molybdite, étaient respectivement 2, 5 et 6 m²/g et variaient peu en cours de réaction.

Le molybdate présente toujours une activité nulle. Pour la phase molybdite la conversion augmente très rapidement, les performances se stabilisent au bout de 15 mn. Pour le catalyseur 0,95 γ + 0,05 molybdate, les performances initiales se maintiennent sensiblement au niveau des performances stationnaires observées pour la phase molybdite ; elles correspondaient dans les deux cas à une conversion totale de l'oxygène.

Tableau I.7

Résultats expérimentaux
en régime stationnaire

Réaction catalytique

catalyseur initial		C	CO ₂	S _{C₄H₈}	S _{C₄H₆}	S _{CO + CO₂}
I	CoMoO ₄	0,4	0,4	82,0	0	12,0
II	0,5 γ + 0,45 molybdite + 0,05 CoMoO ₄	15,2	60,0	18,7	11,0	63,5
III	0,9 γ + 0,1 CoMoO ₄	23,8	87,0	15,4	24,0	59,3
IV	0,7 γ + 0,25 molybdite + 0,05 CoMoO ₄	24,7	96,0	13,6	18,2	67,0

Evolution du catalyseur

avant réaction		après réaction	
composition	S _m ² /g	composition	S _m ² /g
CoMoO ₄	1,0	CoMoO ₄	2,0
I 0,5 γ + 0,45 molybdite + 0,05 CoMoO ₄	3,2	0,8 γ + 0,15 molybdite + 0,05 CoMoO ₄	3,7
II 0,9 γ + 0,1 molybdite	4,2	0,8 γ + 0,1 molybdite + 0,1 CoMoO ₄	5,4
IV 0,7 γ + 0,25 molybdite + 0,05 CoMoO ₄	4,0	0,8 γ + 0,2 molybdite	4,2

b/ Evolution du catalyseur

1. Evolution en fonction du lieu dans le lit catalytique en régime stationnaire

La phase molybdate n'évolue pas pendant le temps de l'expérimentation. On observe qu'à partir de la phase γ ou du molybdite le même état stationnaire est atteint et qu'il correspond à une évolution en fonction du lieu illustrée par les figures 3 et 4.a. Cette évolution est formellement reliée à celle du milieu réactionnel dont le pouvoir réducteur augmente le long du lit catalytique.

2. Evolution en fonction du temps

L'évolution en chaque point de l'état initial, γ ou molybdite, vers l'état final (figure 4.a) est illustrée par les résultats expérimentaux de la figure 4.b pour la tranche n° 2. Pour l'ensemble du lit catalytique l'état stationnaire est atteint en 3 h environ.

B. Expérimentation à caractère cinétique en régime stationnaire sur une phase initiale γ (ou molybdite)

Nous avons cherché à étudier l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la vitesse initiale de disparition du n-butane c'est-à-dire sur la vitesse moyenne lorsque θ tend vers zéro. Les difficultés analytiques n'ont cependant pas permis d'accéder au réacteur vraiment différentiel ; ainsi le tableau I.8 montre que la conversion du n-butane reste toujours faible, mais la conversion d'oxygène peut être importante.

On observe que la conversion du n-butane (c'est-à-dire la vitesse moyenne de disparition du n-butane, puisque le temps de contact est constant) croît avec la pression partielle d'oxygène P_O tant que cette pression reste faible, puis tend vers une valeur pratiquement constante.

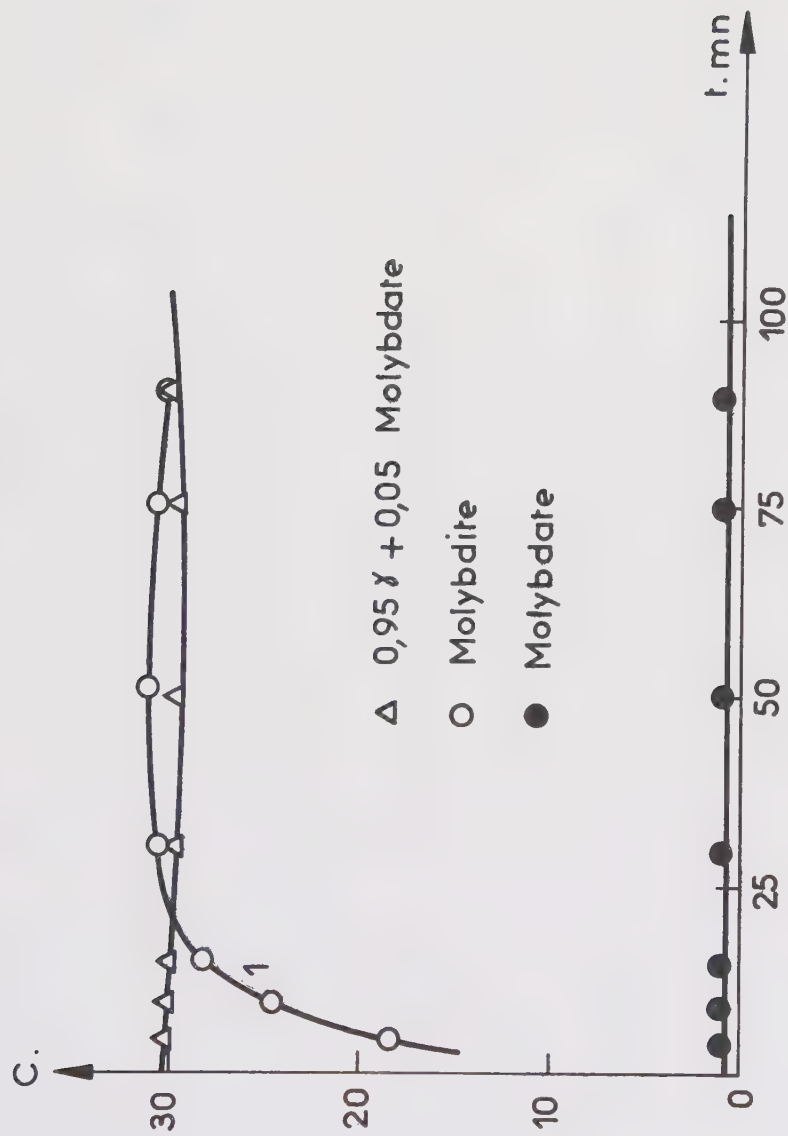


Figure 2
REGIME TRANSITOIRE POUR DIFFERENTS CATALYSEURS

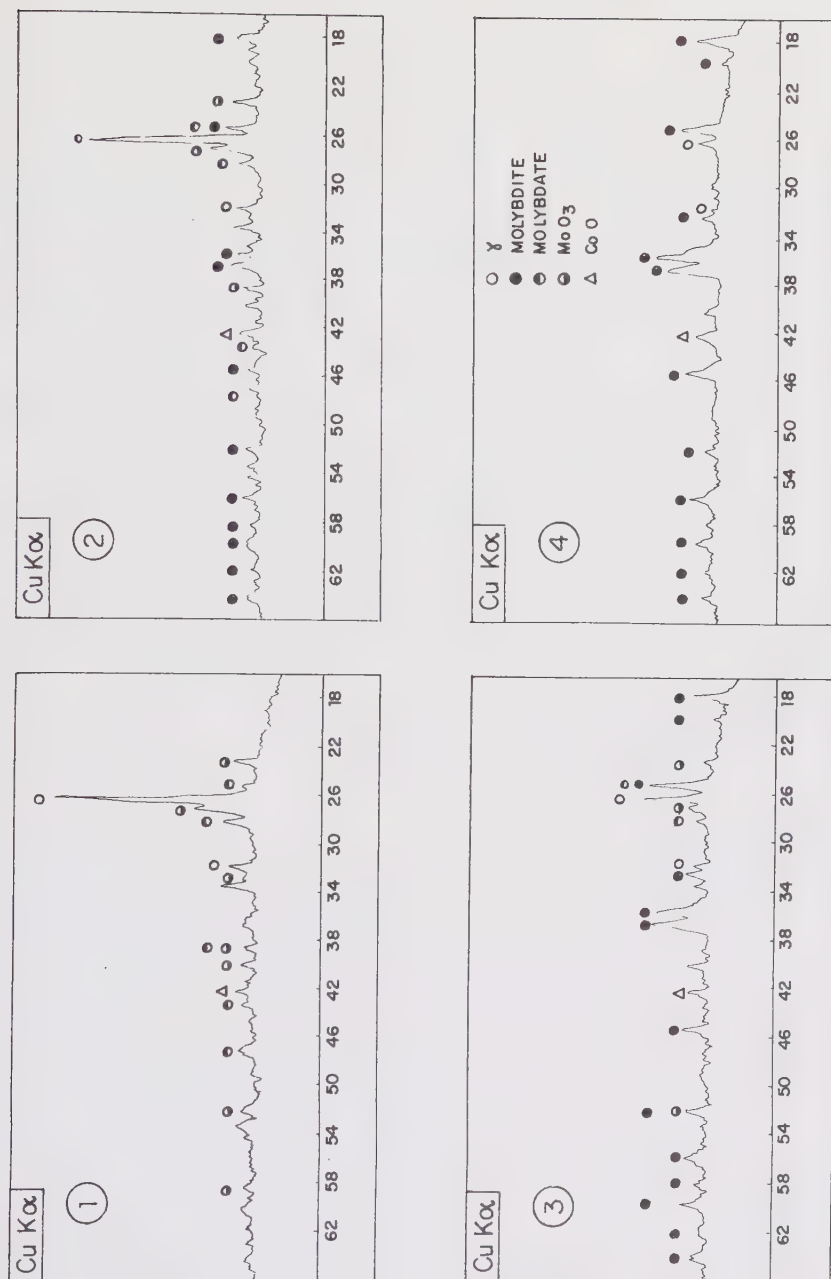


Figure 3

GRADIENT DE COMPOSITION STRUCTURALE LE LONG DU LIT CATALYTIQUE EN REGIME STATIONNAIRE

Diagramme de diffraction aux rayons X en différents points du lit catalytique

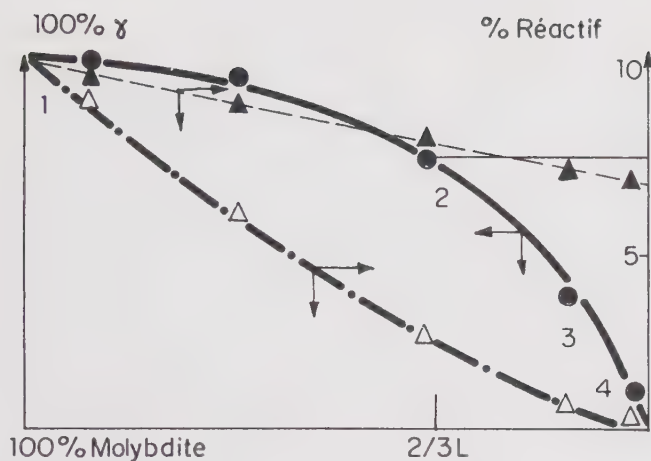


Figure 4.a

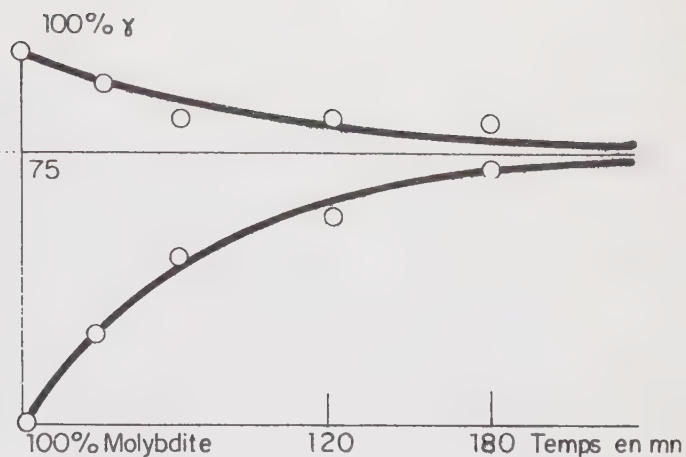


Figure 4.b

EVOLUTION DE LA PHASE SOLIDE

- 4.a Evolution en fonction du lieu
- composition de la phase solide
- .-.- % d'oxygène dans le milieu réactionnel
- % n-butane

Les nombres 1, 2, 3, 4 sont en rapport avec les diagrammes précédents

L = longueur du lit catalytique

- 4.b Evolution en fonction du temps pour la tranche 2 située au 2/3 de L

Tableau I.8

Influence de la pression partielle d'oxygène P_O $P_B = 0,1 \text{ atm}$; $\theta = 200 \text{ g.mn}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $T = 500^\circ\text{C}$

$P_O \text{ atm}$ initial	C	SC_4H_8	SC_4H_6	$SCO + CO_2$	$P_O \text{ atm}$ final	CO_2	composition du catalyseur après réaction
0,006	2,9	68	24	8	0,003	48	0,6 γ + 0,4 molybdite
0,015	3,8	67	23	10	0,011	27	0,8 γ + 0,2 molybdite
0,025	4,4	65	22	13	0,020	20	0,9 γ + 0,1 molybdite
0,050	4,6	60	23	17	0,044	13	γ
0,100	5,0	56	22	22	0,091	9	γ
0,125	5,1	55	22	23	0,115	8	γ

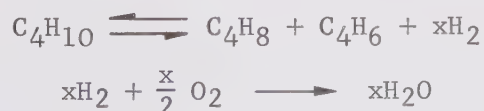
On constate par ailleurs que tant qu'il subsiste plus de 2,5 % d'oxygène, le catalyseur est sous forme γ et que l'apparition de la phase réduite molybdite est reliée à un appauvrissement du milieu réactionnel en oxygène, c'est-à-dire à l'augmentation de son pouvoir réducteur.

I.4. ESSAI D'INTERPRETATION

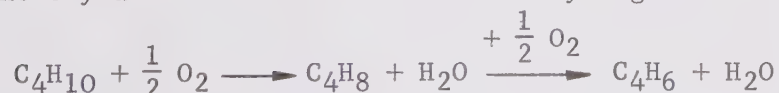
I.41. Schéma réactionnel

Deux types de schéma peuvent être invoqués :

- . une déshydrogénation suivie d'une oxydation de l'hydrogène formé :



- . une oxydation directe des atomes d'hydrogène de la paraffine :

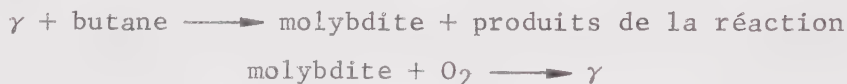


Nous avons pu montrer antérieurement (16) que seul le deuxième schéma rendait compte des résultats expérimentaux.

I.42. Mécanisme

La courbe 1 de la figure 2, en particulier, montre que l'état stationnaire catalytique superficiel est atteint très rapidement. Cet état est induit par la structure sous-jacente, celle-ci s'établit donc très rapidement au voisinage immédiat de la surface, mais ne progresse que lentement dans le grain (figure 4.b). L'identité de l'état structural final du catalyseur à partir des phases γ ou molybdite (figure 4.b) montre que la totalité du grain subit cette évolution due au milieu réactionnel. Le résultat important, mais non évident a priori, qui en découle est que les phases cristallines caractérisées pour l'ensemble du grain, à son état d'équilibre, sont bien celles qui induisent la structure superficielle, ou encore que l'on peut confondre le pourcentage des différentes phases dans la masse ou en surface.

Les réactions d'oxydation et de réduction observées pour les phases γ et molybdite avec les réactifs pris isolément, l'évolution des structures et des performances en fonction du milieu réactionnel en cours de réaction permettent d'invoquer un mécanisme catalytique d'oxydo-réduction superficiel selon les équations :



Un tel type de mécanisme a d'ailleurs été invoqué dans d'autres cas (17, 18, 19, 20, 21), a priori cependant, on ne peut exclure la possibilité d'un parallélisme moins essentiel entre deux sortes de phénomène : l'oxydo-réduction sur le solide d'une part, la catalyse sur la phase γ d'autre part, dont la proportion dépend du phénomène précédent.

I.5. CONCLUSION

Après avoir défini une méthode de préparation du molybdate de cobalt qui nécessite une co-précipitation des réactifs solides initiaux (paramolybdate d'ammonium et nitrate de cobalt), on a étudié la réaction d'oxydation du butane en butène et butadiène avec le molybdate de cobalt comme catalyseur.

Les résultats obtenus ont montré que les réactifs butane et oxygène ainsi que les produits butène et butadiène modifiaient la nature des phases présentes dans le catalyseur ce qui entraînait, en fonction du temps et en fonction de la position du catalyseur dans le lit catalytique, une évolution parallèle des performances et de la structure du catalyseur.

Ces résultats peuvent a priori s'interpréter selon un mécanisme d'oxydo-réduction superficiel.

Après ce premier chapitre, il est indispensable d'examiner de façon plus précise les différents faits expérimentaux qui paraissent nécessaires à l'élaboration, à la compréhension et à la confirmation du mécanisme d'oxydo-réduction superficiel invoqué.

Notre plan d'étude a donc été le suivant :

. un deuxième chapitre qui traite essentiellement du catalyseur et qui a pour but de préciser la structure des phases présentes dans le solide catalytique.

. un troisième chapitre qui expose l'étude proprement dite de la réaction d'oxydation du n-butane, l'évolution du solide (analyse thermopondérale) et des réactifs (réacteur microcatalytique pulsé) et la cinétique de la réaction.

. un dernier chapitre est consacré à l'interprétation de tous les résultats exposés.

CHAPITRE II

ETUDE DU
SOLIDE CATALYTIQUEII.1. INTRODUCTION

Dans l'étude explorative, nous avons mis en évidence une évolution du solide catalytique parallèle à celle du milieu réactionnel, au cours de celle-ci apparaissent des phases solides essentielles : deux phases oxydées, la phase γ et CoMoO_4 (monoclinique), une phase réduite, molybdite de cobalt. Il est donc nécessaire de poursuivre notre étude par un examen approfondi des phases oxydées et de la phase réduite, en particulier il est important de définir parfaitement la phase γ par sa structure et par ses propriétés physico-chimiques.

II.2. ETUDE DES PHASES OXYDEESII.21. Généralités

Les travaux sur le molybdate de cobalt ont montré l'existence à côté de la phase CoMoO_4 monoclinique d'un autre système de raies de diffraction, qui a amené les différents auteurs à envisager la présence d'une autre phase.

Smith (10) (22), le premier, a réalisé une étude radio-cristallographique du molybdate de cobalt. Il a préparé un composé de rapport $\text{Co/Mo} = 1,0$ par chauffage soit d'un précurseur obtenu par co-précipitation

à partir du molybdate de sodium Na_2MoO_4 et du chlorure de cobalt CoCl_2 , soit du mélange à sec des sels précédents ; à 700°C la formation du composé est complète, un chauffage à 1100°C ne le modifie pas. Le composé obtenu, de formule CoMoO_4 a été indexé à une structure monoclinique.

D'autres auteurs se sont surtout intéressés aux conditions de formation du molybdate de cobalt. Corbet et Eyraud (7), dont nous avons déjà cité les travaux, ont obtenu par traitement thermique les composés A et B, formes différentes de molybdate de cobalt hydraté. En effet le traitement thermique sous air, des composés A aboutit dès 800°C à la formation d'une phase qu'ils ont appelée "C" identique au CoMoO_4 monoclinique, mais pour des températures inférieures les auteurs remarquent l'apparition d'une autre phase ou d'un mélange de phase appelée "D" qui évolue vers la phase "C" dès 800°C ; le traitement sous vide de ces composés A ne donne que le composé D, même pour des températures de l'ordre 880°C . Le traitement thermique des composés B ne donne que le composé D.

L'étude de Ricol (15) diffère de la précédente par la préparation : il obtient un résidu solide de rapport $\text{Co/Mo} = 1$ en mettant en contact prolongé une solution de trioxyde de molybdène MoO_3 et une lame de cobalt métallique. Le chauffage de ce résidu solide aboutit, après 7 h à 650°C , à la formation d'un composé identique à D, ce même produit, chauffé à 950°C , donne la phase CoMoO_4 monoclinique.

Pezerat (9) fait état de l'existence d'un molybdate de cobalt appelé (a) isotype de certains molybdates de la série magnésienne en équilibre avec une certaine proportion de CoMoO_4 monoclinique appelé (b), le rapport Co/Mo dans cette phase (a) n'étant pas expérimentalement précisé.

Antérieurement Gleiser et Al (14) avaient mis en évidence plusieurs phases β et γ du molybdate de cobalt, mais les domaines de formation trouvés pour ces phases étaient en contradiction avec tous les travaux exposés.

De tous ces travaux, il ressort :

- . que les appellations (a), D, γ d'une part, (b), C, β d'autre part, correspondraient à deux phases que nous nommerons dorénavant (a) et (b).
- . que certains résultats sont contradictoires sous l'angle des conditions de formation des différents composés.
- . que la composition et la structure de la phase (a) ne sont pas établies avec certitude.

II.22. Préparation des phases oxydées (a) et (b)

A. Préparation par voie aqueuse

La préparation de ces phases a été essentiellement réalisée à partir des précurseurs obtenus par évaporation d'un mélange de solutions de nitrate de cobalt et de paramolybdate d'ammonium. Le principe de cette préparation qui permet l'étude de l'influence du rapport Co/Mo sur la formation des phases (a) et (b) a été décrit dans l'étude explorative. La caractérisation précise des phases précédentes a été faite par diffraction X après trempe des échantillons.

a/ Etude de l'influence du rapport Co/Mo et de la température de traitement

L'ensemble des résultats expérimentaux peut être traduit par les figures suivantes. Il est certain que les valeurs portées en ordonnées (la hauteur de pic relative à la raie principale du diagramme de diffraction des phases (a), (b), MoO_3 et Co_3O_4) ne présentent qu'un caractère indicatif en raison des difficultés classiques de mesure des pourcentages de phase cristalline par diffraction X. Les valeurs précises de Co/Mo ont été déterminées par fluorescence et par dosage chimique.

1. La figure 5 tracée dans le cas d'échantillons, dont les rapports Co/Mo sont toujours égaux à l'unité, montre que la phase (a) évolue vers la phase (b) quand la température de calcination augmente de 500 à 800°C. Nous avons vérifié que la durée du traitement était suffisante pour qu'aucune évolution ne s'observe au-delà de 16 h. Aux températures de préparation faibles, la phase (a) reste prépondérante par rapport à la phase (b), mais sa formation est encore réduite.
2. La figure 6 montre que pour $\text{Co/Mo} = 1,5$ la phase (a) est favorisée à toutes températures et que ce phénomène est lié formellement à la présence de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 .
3. La figure 7 montre à nouveau, si la température de préparation est élevée, la formation préférentielle de la phase (b) très bien cristallisée, pour $\text{Co/Mo} = 1,0$ et au contraire, celle de la phase (a) pour $\text{Co/Mo} > 1$ liée formellement à la formation de Co_3O_4 . Pour $\text{Co/Mo} < 1$ la phase préparée à 800°C reste la phase (b), l'apparition de trioxyde de molybdène est lié formellement à la diminution du rapport Co/Mo.

4. La figure 8 permet de retrouver la formation préférentielle de la phase (a) aux basses températures de préparation pour $\text{Co/Mo} \geq 1$. Pour $\text{Co/Mo} < 1$ on obtient aussi la phase (a), mais l'oxyde de molybdène apparaît.

Nous verrons ultérieurement l'importance des phénomènes de transformation intervenant au cours de la trempe.

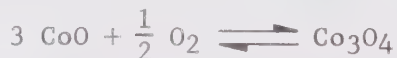
b/ Autres préparations par voie aqueuse

La préparation par co-précipitation à l'aide d'une base à partir des solutions de sels $[(\text{NH}_4)_6.\text{Mo}_7\text{O}_{24}.4 \text{ H}_2\text{O} ; \text{Co}(\text{NO}_3)_2.6 \text{ H}_2\text{O}]$ permet d'obtenir aux $\text{pH} < 7$ un solide de composition globale $\text{Co/Mo} = 1$ qualitativement semblable au précédent, mais fournissant une phase (a) plus pure après traitement à 550°C sous air.

Parmi les nombreuses autres préparations décrites dans la littérature, nous avons repris celle donnée par Gleiser et Al (14) qui conduisait à des résultats parfois en contradiction avec nos propres travaux. En effet ces auteurs invoquent pour $\text{Co/Mo} = 1,0$ la formation d'une phase (b) (appelée β par eux) à partir d'un précurseur hydraté chauffé à basse température tandis que la phase (a) (appelée γ par eux) serait formée à partir de ce même précurseur, mais par chauffage à haute température. Leur préparation consiste en la formation d'un précurseur hydraté à partir d'une solution d'oxyde de molybdène MoO_3 et de carbonate de cobalt CoCO_3 , ce précurseur est ensuite chauffé. Reprenant cette préparation nous avons, au contraire de Gleiser, trouvé à nouveau que la phase (a) apparaît après chauffage à basse température et la phase (b) après chauffage à haute température et trempe à l'ambiante.

B. Préparations par voie sèche

Ces synthèses ont permis d'étudier les conditions d'obtention des phases (a) et (b) selon que l'on opère en présence de CoO ou de Co_3O_4 . La nature de l'atmosphère intervenant sur l'équilibre



Nous avons réalisé la synthèse des phases sous vide et sous air.

Le résultat de ces préparations (23) montre traitement sous vide que traitement sous air que :

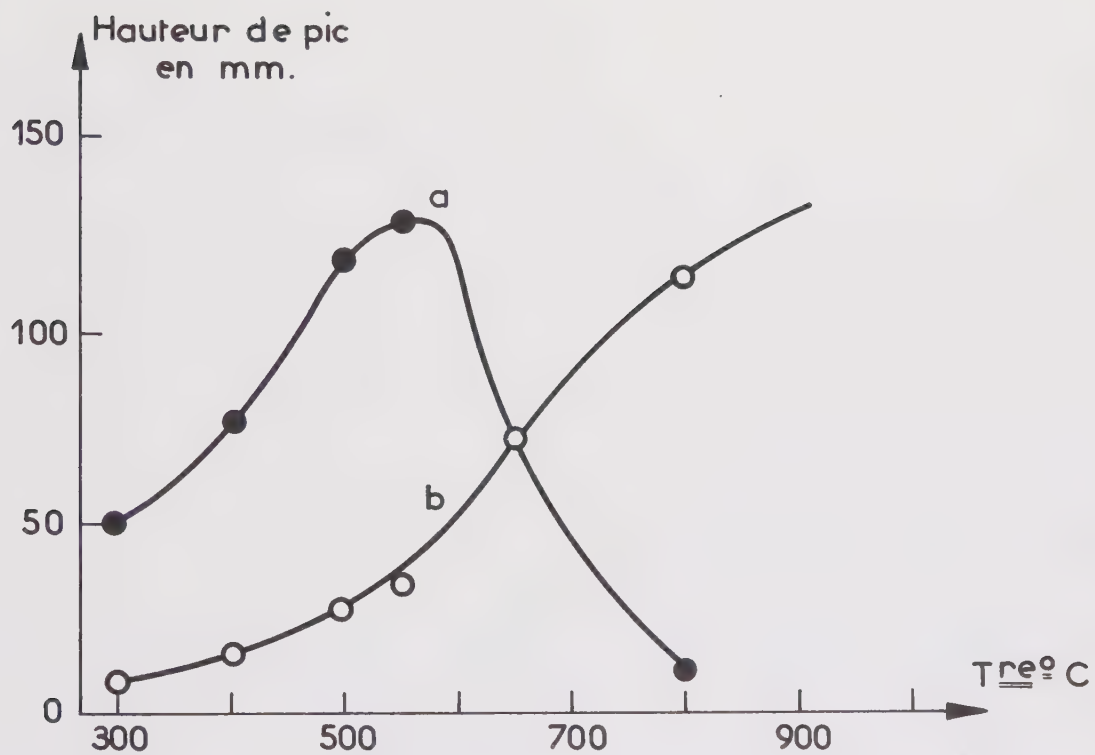


Figure 5
 ETAT DU SOLIDE APRES TREMPE A L'AMBIANTE
 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION
 POUR $\frac{CO}{MO} = 1$

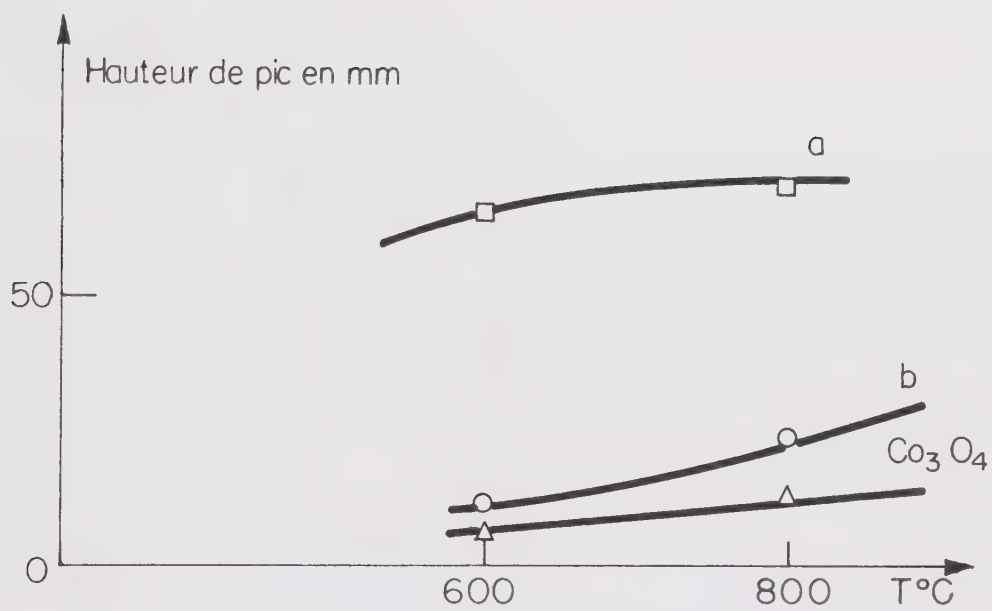


Figure 6

ETAT DU SOLIDE APRES TREMPE A L'AMBIANTE
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION POUR $\text{Co}/\text{Mo} = 1,5$

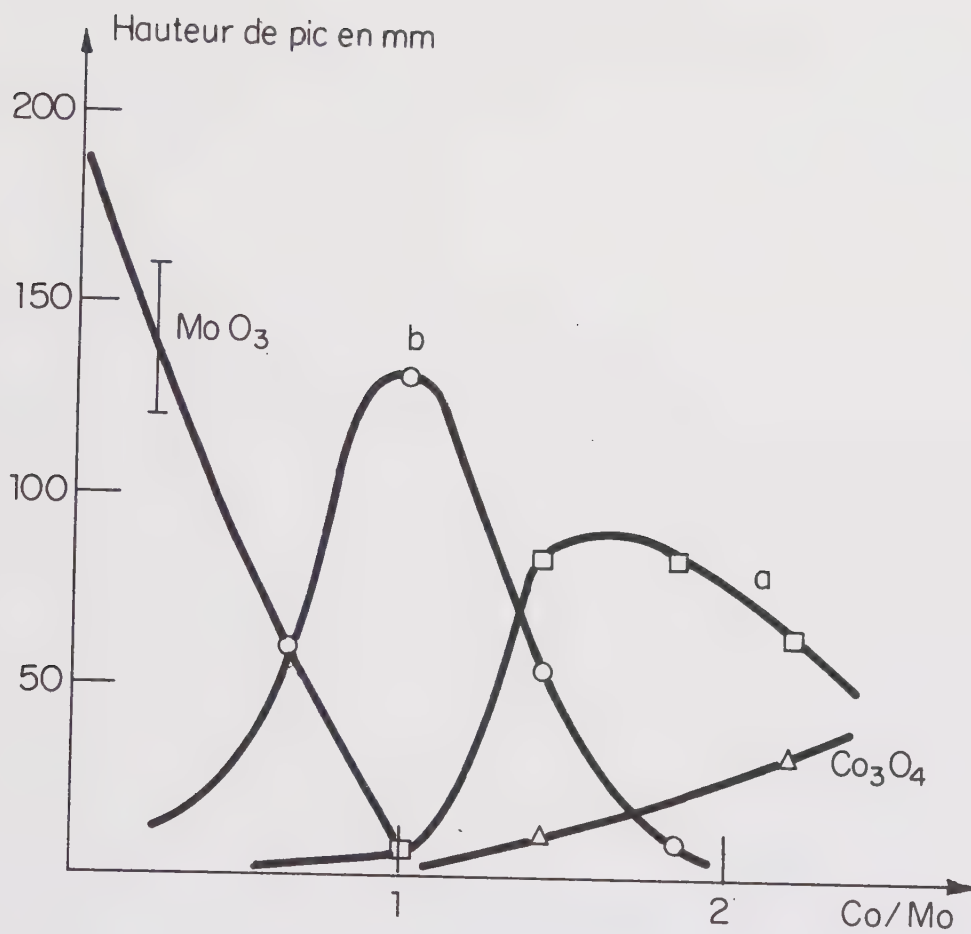


Figure 7

ETAT DU SOLIDE APRES CALCINATION A 800°C
ET TREMPÉ A L'AMBIANTE EN FONCTION DE Co/Mo

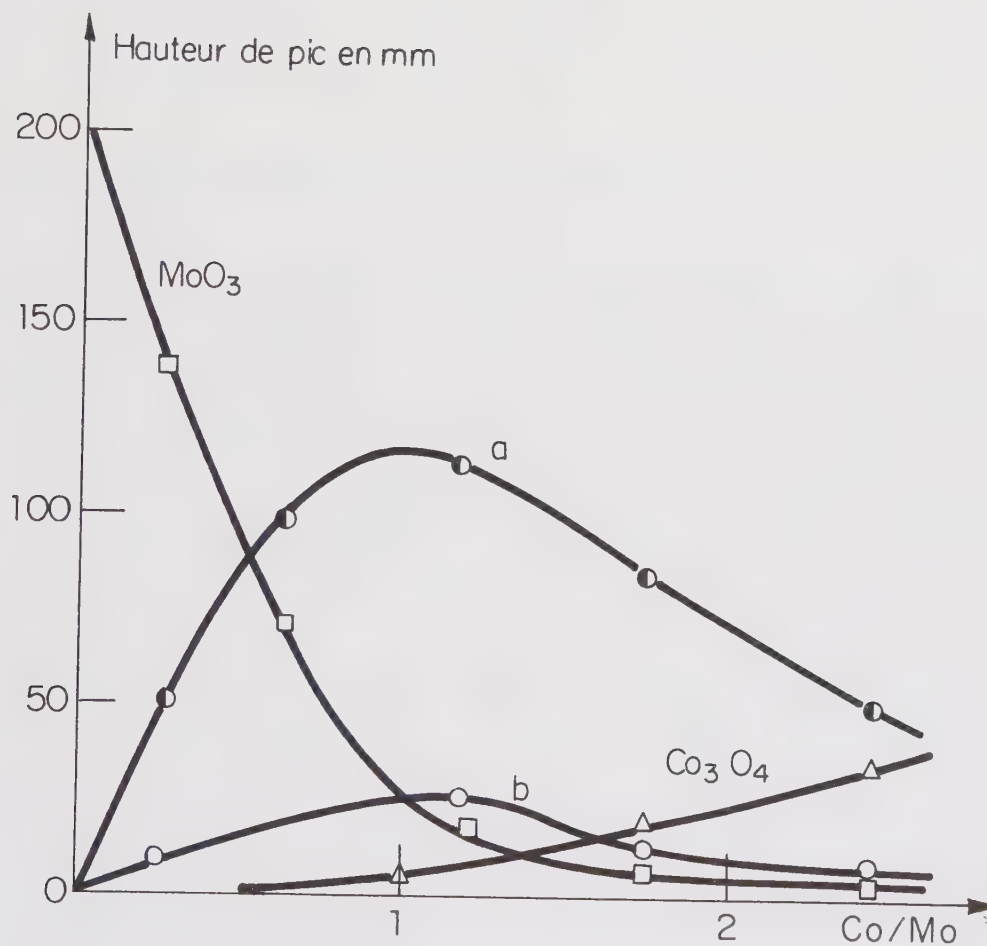


Figure 8

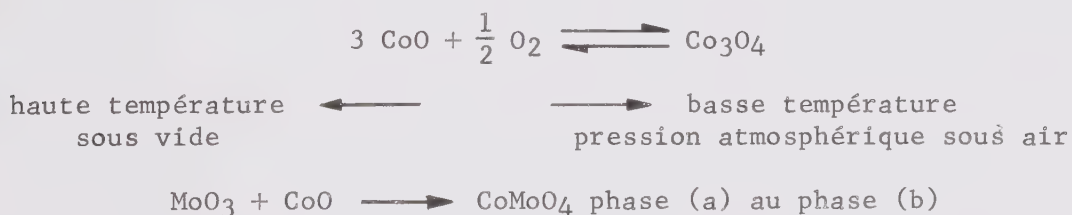
ETAT DU SOLIDE APRES CALCINATION A 550°C
ET TREMPE A L'AMBIANTE EN FONCTION DE Co/Mo

- . la phase (b) est obtenue après trempe lorsque la calcination est réalisée à une température au moins égale à 750°C.
- . la phase (a) est prépondérante après trempe lorsque la calcination est réalisée à des températures inférieures à 750°C.
- . la présence de Co_3O_4 favorise la formation de la phase (a) même après chauffage à haute température lorsque le rapport Co/Mo est supérieur à 1.

C. Exploitations des résultats concernant la formation des phases (a) et (b)

La préparation des phases du molybdate de cobalt par voie aqueuse montre que d'une part, pour le rapport $\text{Co/Mo} > 1$, il y a toujours formation préférentielle de la phase (a) et d'autre part, pour le rapport $\text{Co/Mo} \leq 1$ la phase (a) est préparée après calcination à basse température et la phase (b) après calcination à haute température. Ceci conduit à admettre que deux effets interviennent : celui de la température et celui dû à la présence d'un excès de cobalt sous forme oxyde. Un auteur avait suggéré (9) que pour $\text{Co/Mo} > 1$ la phase (a) pouvait être stabilisée par formation de solution solide avec CoO , ce qui apparaît dans nos résultats, c'est la corrélation formelle entre la présence unique de la phase (a) à toutes températures de préparation et l'apparition de Co_3O_4 .

Les résultats obtenus par voie sèche permettent de préciser les conditions de formation de la phase (a). En effet, les expériences réalisées sous vide ou sous air peuvent s'interpréter à partir des équations suivantes (24) :



et de la corrélation formelle entre la présence de la phase (a) et de Co_3O_4 .

Sous vide, l'équilibre $\text{CoO} \rightleftharpoons \text{Co}_3\text{O}_4$ est déplacé vers l'oxyde CoO d'autant plus que la température est élevée, ce qui est cohérent avec l'apparition de la variété (b) exempte de (a) à 750°C à partir de $\text{MoO}_3 + \text{CoO}$. Par contre, l'emploi d'une température plus basse, avec un excès de CoO est favorable à l'apparition de Co_3O_4 , l'oxygène provenant de la faible dissociation de MoO_3 sous vide (25).

Sous air, la formation de Co_3O_4 à partir de CoO explique que la formation de (a) soit favorisée.

L'oxyde Co_3O_4 paraît donc être nécessaire à la formation de la phase (a) et entraîner l'augmentation de la réactivité ; on peut interpréter ces deux faits par un abaissement de l'énergie d'activation dû à la création de défauts dans le réseau de l'oxyde de CoO qui réagit avec l'oxyde MoO_3 . Leur création doit ainsi aboutir à la formation d'une phase moins organisée que la phase (b) qui nécessite pour sa formation un niveau thermique moins élevé.

II.23. Identification de la phase (a)

A. Mise au point bibliographique

Le molybdate de cobalt fait partie de la série des molybdates de formule générale $\text{M}^{\text{II}}\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4$ ou M^{II} est un cation bivalent pouvant représenter les éléments Mg, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Mn. Les données concernant les structures cristallines connues de ces composés ont été analysées dans une publication récente (9) suivant la nature du cation M^{II} .

Plusieurs structures cristallines sont mises en évidence :

- . les composés MgMoO_4 et MnMoO_4 cristallisent dans la structure de type (a) (9, 26, 27).
- . les composés NiMoO_4 et CoMoO_4 cristallisent dans la structure de type (b) (10, 22).
- . le composé ZnMoO_4 cristallise dans la structure de type différent des précédents, que, par continuité, nous nommerons de type (c) (28).

Les deux premiers types appartiennent au système monoclinique (groupe d'espace C^2/m), le troisième (c) est triclinique. Des travaux récents (29, 30, 31) faits simultanément aux nôtres ont montré que les molybdates de cations bivalents $\text{M}^{\text{II}}\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4$ avec $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ pouvaient prendre les deux formes (a) et (b) suivant le domaine de température.

Enfin préparés sous haute pression (60 bars), tous ces molybdates cristallisent dans le type Wolframite (32) et deviennent ainsi isotopes des tungstates correspondants.

B. Identification radiocristallographique de la phase (a) de CoMoO_4

L'analogie remarquable existant entre les diagrammes de poudre des échantillons obtenus par voie aqueuse et par voie sèche contenant les plus grandes proportions possibles de la phase (a) et celui du molybdate MgMoO_4 , nous a conduit à prendre ce dernier composé comme phase de référence (33).

Après avoir fait la synthèse par voie aqueuse ou par voie sèche du MgMoO_4 , on a étudié sa structure cristalline. Les résultats ont montré de façon précise que le molybdate de magnésium MgMoO_4 cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace $C2/m$).

L'étude du diagramme de poudre de CoMoO_4 (a) a été réalisée sur des échantillons obtenus d'une part par oxydation du molybdite (partie étude de la phase réduite), d'autre part, par traitement thermique des molybdates de cobalt hydratés. L'indexation de CoMoO_4 (a) dans le système monoclinique (groupe d'espace $C2/m$) par analogie avec MgMoO_4 isotype conduit aux résultats suivants :

$$\begin{aligned} a &= 10,21 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ b &= 9,26 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ c &= 7,02 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ \beta &= 106^\circ 56' \pm 10' \end{aligned}$$

avec $Z = 8$ groupements moléculaires par maille élémentaire et un volume égal $635,86 \text{ \AA}^3$.

Par souci de comparaison avec les autres cations bivalents déjà cités et pour améliorer la connaissance sur la position de CoMoO_4 (a) par rapport aux solides MnMoO_4 et NiMoO_4 qui sont peut-être des solides catalytiques éventuels pour la réaction d'oxydation du n-butane, nous présentons le tableau suivant :

Tableau II.1

Le molybdate de cobalt dans la série $\text{M}^{\text{II}}\text{MoO}_4$

volume moléculaire	MgMoO_4	MnMoO_4	FeMoO_4	CoMoO_4	NiMoO_4
$\frac{V}{Z} (\text{\AA}^3)$	(a) 85,4	(a) 80,4	(a) 82,0	(a) 79,3	(a) 78,5
			(b) 76,7	(b) 75,9	(b) 73,5

C. Identification par spectroscopie infra-rouge (IR)

Entre 1000 cm^{-1} et 250 cm^{-1} , on a réalisé les spectres IR des composés suivants : MgMoO_4 (a), MnMoO_4 (a), CoMoO_4 (a) et (b) et MoO_3 . Au glissement léger près des bandes, on constate une identité pratiquement totale entre celles de MgMoO_4 et CoMoO_4 (a). En la comparant avec la phase CoMoO_4 (b) dont beaucoup de bandes sont communes avec celles des phases précédentes, la forme (a) semble être caractérisée par deux bandes supplémentaires à 830 cm^{-1} et 765 cm^{-1} , sans diminution d'intensité de la bande caractéristique à 940 cm^{-1} .

D. Interprétation des résultats

Les résultats radiocristallographiques montrent l'isotypie de CoMoO_4 (a) avec MgMoO_4 et MnMoO_4 . Selon Smith (22) et Abrahams (28) la structure de type (b) rencontré pour NiMoO_4 et CoMoO_4 possède des rangées d'octaèdres pleins empilés suivant l'axe c, alternativement séparés par des rangées d'octaèdres vides. Le type (a) appartenant au même système monoclinique ($C2/m$) que (b), ne se distingue de ce dernier que par les ions Mo^{6+} qui sont en sites tétraédriques au lieu d'être en sites octaédriques. Dans ce changement de coordinence du molybdène certains types de liaison Mo-O ne sont pratiquement pas modifiés et l'on retrouve en effet une série de bandes IR communes à (a) et (b), d'ailleurs identiques à celles indiquées par Clark et Doyle (34).

Par contre, les longueurs d'autres types de liaison Mo-O sont modifiés, ce qui peut être interprété par la présence d'une bande spécifique aux composés (a).

Abrahams et Reddy (27) avaient constaté que le volume de la maille élémentaire par unité moléculaire V/Z ($\text{\AA}^3$) = α pour CoMoO_4 (b) était inférieur à celui calculé pour MnMoO_4 (a). Il est intéressant de noter que cette remarque est ici confirmée et complétée par comparaison des rapports α pour le même cation Co^{2+} dans les phases (a) et (b) et type Wolframite.

Nous avons effectivement pour CoMoO_4 :

$$\alpha (a) = 79,3 > \alpha (b) = 75,9 > \alpha_{\text{Wolframite}} = 64,3 \quad (\text{\AA}^3)$$

Ces auteurs avaient également émis l'hypothèse selon laquelle la transition de MnMoO_4 (a) à la structure Wolframite par l'intermédiaire de la pression, passerait d'abord par un stade correspondant au type (b). Pour CoMoO_4 (a) la transition s'observe sans avoir recours à la pression, mais seulement à la température.

II.24. Stabilité des phases oxydées (a) et (b)

A. Rappels

Avant d'étudier la stabilité des phases (a) et (b), il convient de rappeler les éléments essentiels apportés par les deux premières parties de l'étude du solide. Nous avons montré qu'il existe deux phases "molybdate de cobalt" qui se différencient d'une part, par leurs températures de préparation et d'autre part, par leurs structures qui, bien que voisines, diffèrent par la coordinence du molybdène.

La transition polymorphique entre les deux phases "molybdate de cobalt" a été également observée par d'autres auteurs, elle a lieu aussi pour d'autres molybdates tels ceux de Fe, Ni (29, 30, 35).

B. Etude expérimentale de la transition (b) $\rightleftharpoons$ (a)

L'étude de cette transition polymorphique $b \rightleftharpoons a$ a été conduite principalement par analyse des spectres de diffraction X obtenus en chambre chauffante et par analyse thermique différentielle.

a/ Etude en chambre chauffante de diffraction aux rayons X

Nous avons successivement étudié le comportement des phases (a) et (b) sous différentes atmosphères et à différentes températures. Les phases utilisées ont été préparées aussi bien à partir des précurseurs hydratés que par voie sèche.

Les résultats obtenus montrent pour :

1. La phase (a). On constate que la phase (a) ne subit aucun changement de structure avec la température ; mais il faut remarquer cependant une amélioration de la cristallinité de la phase à partir de 500°C.

2. La phase (b). On constate que le spectre de diffraction X de la phase (b) subit un changement pour des températures qui varient, mais peu, en fonction de la pression ; le changement de spectre de diffraction résulte du passage de la phase (b) à la phase (a).

Il apparaît que cette transition se fait dans une zone de transformation plutôt qu'à un point net de transformation.

Les résultats sont donc les suivants : la transition polymorphique $b \rightarrow a$ a lieu à environ 550°C sous une pression de 1 atm (atmosphère réactionnelle : azote ou O_2), si on augmente la pression on observe que la transition a lieu à environ 500°C , sous vide on a aussi une augmentation de la température de transition.

Après avoir réalisé la transition $b \rightarrow a$, il est intéressant de réaliser la transformation inverse $a \rightarrow b$. On a constaté alors que la transformation inverse dépendait de la température à laquelle la phase (a) obtenue à partir de (b) avait été chauffée ; ainsi, si l'on chauffe au cours de la transition $b \rightarrow a$ la phase (a) jusqu'à une température inférieure à 800°C , la transformation inverse n'est pas réalisée par simple refroidissement, il faut en plus exercer un broyage de la phase (a) pour obtenir la phase (b) ; par contre si l'on chauffe la phase (a) obtenue par la transition $b \rightarrow a$ à une température de 1000°C , la transition inverse $a \rightarrow b$ est possible par simple refroidissement.

Un phénomène identique a lieu pour les molybdates de fer de de nickel, la seule différence avec le cas précédent étant le domaine de température de la transition.

b/ Etude en analyse thermique différentielle

Cette étude a permis de préciser la température de la transition polymorphique et de mesurer l'effet calorifique qui se produit pendant celle-ci.

Les résultats trouvés sont les suivants :

- . température de transition de l'ordre de 480°C
- . effet calorifique endothermique : $0,9 \text{ kcal/mole}$

c/ Etude en résonance paramagnétique électronique

Les résultats que nous avons obtenus sont très difficilement exploitables, ils montrent tout de même deux spectres différents, l'un pour la phase (a), l'autre pour la phase (b). Les valeurs de g calculés pourraient permettre d'avoir une idée sur le caractère semi-conducteur de ces phases.

C. Interprétation des résultats

Les diverses influences notées (pression et température de chauffe) peuvent s'interpréter :

- . premièrement en ce qui concerne la pression, le volume de maille de la phase (b) est légèrement plus petit que celui de la phase (a), donc une

augmentation de pression à tendance à conserver la phase (b) ; il est un fait que l'expérience réalisée sous vide est en désaccord avec l'interprétation précédente, il faut remarquer que dans ce cas il n'y a plus d'influence de la phase gazeuse, or celle-ci pourrait favoriser le passage (b) $\longrightarrow$ (a) par création de défauts à la surface de (b).

deuxièmement en ce qui concerne la température de chauffe supérieure à 800°C pour obtenir la phase (b) par simple refroidissement, elle est nécessaire pour diminuer le nombre de défauts de réseau de la phase (a) et ainsi diminuer l'énergie de surface.

Les résultats obtenus en analyse thermique différentielle sont en accord avec les domaines respectifs de stabilité trouvés pour les phases (a) et (b).

L'interprétation donnée pour le passage (b) $\rightleftharpoons$ (a) explique parfaitement les résultats exposés lors de la préparation de ces phases par calcination des précurseurs hydratés ou des mélanges d'oxydes MoO_3CoO ou Co_3O_4 . A priori cependant l'obtention à basse température et après trempe à l'ambiante principalement de la phase (a) apparaît en désaccord avec son domaine de stabilité, en fait c'est aisément explicable par la présence, dans les produits de départ de nombreuses imperfections ou impuretés (ammonium dans les précurseurs hydratés, ions Co^{3+} dans les mélanges d'oxydes), qui ainsi empêche la formation de la phase (b) et rend nécessaire l'emploi d'une haute température.

Un travail récent (36) a permis de donner une interprétation plus théorique du passage $b \rightleftharpoons a$; en effet, par l'application de théorie du champ de coordinats, nous avons pu évaluer à partir des spectres ultra-violets des phases (a) et (b) (37) la différence de leur énergie de stabilisation. Le résultat obtenu :

$$\Delta E_S(b-a) = 0,6 \text{ kcal/mole} \quad ;$$

est en accord avec l'effet endothermique mesurée par analyse thermique différentielle.

II.25 Conclusion de l'étude des phases oxydées

Cette étude a essentiellement montré l'existence de deux phases du molybdate de cobalt, l'une la phase (b) est stable à basse température, l'autre la phase (a), variété polymorphique de la première, est stable à haute température, elle se différencie de (b) par son degré de coordination du molybdène.

Le domaine de stabilité de ces deux phases est tel que dans les conditions de température (500°C) de la réaction catalytique le molybdate de cobalt se trouve essentiellement sous la forme (a).

II.3. ETUDE DE LA PHASE REDUITE

II.31. Généralités

D'après le premier chapitre la phase réduite qui apparaît au cours de l'évolution du catalyseur est essentiellement constituée de molybdite de cobalt ; ce composé indexé par Katz (13) a un système hexagonal, à la formule déjà signalée $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. D'autres auteurs se sont intéressés à la formation du molybdite de cobalt, nous les indiquerons au cours de l'étude.

Nous avons commencé l'étude de la phase réduite du catalyseur en nous intéressant en tout premier lieu à la préparation, ou plutôt, à la formation du composé réduit à partir des phases (a) et (b) et en le comparant au molybdite de cobalt de synthèse ; nous avons poursuivi l'étude par la caractérisation de la phase réduite.

II.32. Préparation de la phase réduite

A. Réduction de la phase (b)

Colleuille (11) dans sa thèse a réalisé la réduction d'une phase molybdate de cobalt, identique à la phase (b) ; il montre que cette réduction se fait en deux étapes, à la fin de la première apparaît un composé semblable au molybdite de cobalt, au bout de la deuxième un alliage de cobalt et de molybdène. La connaissance de la formule du molybdite de cobalt $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ et les résultats acquis au cours de l'étude des phases oxydées permettent d'étudier de près les phases présentes dans le solide au cours de la réduction de la phase (b).

Nous avons réalisé cette réaction à 500°C avec divers réducteurs, le mélange réactif étant de 10 % de réducteur pour 90 % d'azote.

Avec le n-butane aucune réaction n'apparaît après 3 h, seul un changement de couleur se produit. Avec le butène après 1 h on voit apparaître la phase (a) qui diminue ensuite après 2 h au profit du molybdite de cobalt et apparemment de l'oxyde de cobalt CoO tous deux mal cristallisés.

Avec l'hydrogène, la phase (a) apparaît également après 1/2 h de réaction ; au bout de 2 h tout est transformé en molybdite et peut-être en CoO toujours mal cristallisé. De plus une réduction par l'hydrogène a été effectuée en montée linéaire de température (25°C/h), en analyse thermogravimétrique, elle s'effectue suivant la réaction :



Ceci correspond à une réduction plus poussée que précédemment.

B. Réduction de la phase (a)

Cette réduction est observée au cours de l'oxydation catalytique du n-butane, nous l'avons étudiée plus systématiquement avec les gaz réducteurs précédents, à la concentration de 10 % dans l'azote, à 500°C. Les phases (a) utilisées ont été préparées par co-précipitation à partir de solutions de paramolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt, cette méthode fournissant des phases (a) à la fois plus réactives et plus pures.

Avec le n-butane la phase (a) est réduite partiellement au bout de 2 h en molybdite de cobalt dans lequel semble présent l'oxyde CoO. Avec le butène la réduction est complète au bout de 1 h avec un état final identique au précédent. Avec le butadiène la phase (a) est réduite partiellement au bout de 2 h en un état voisin de celui trouvé par le n-butane. Avec l'hydrogène la réduction est complète au bout de 2 h ; toutefois, la cristallisation du produit molybdite plus CoO est meilleure que dans toutes les réductions précédentes. Ceci peut-être certainement corrélé avec la présence de dépôt carboné dans le cas de la réduction par les hydrocarbures. De plus une réduction par l'hydrogène (2 % dans l'azote) a été effectuée en ATG en montée linéaire de 50°C/h jusqu'à 850°C, elle fournit MoO₂, Co, Mo.

Après réduction des phases (b) ou (a) on est donc en présence d'un produit impur, mélange de Co₂Mo₃O₈ avec CoO ou avec Co, que nous avons appelé "molybdite de réduction".

II.33. Caractérisation de la phase réduite

La préparation de la phase réduite fait apparaître un molybdite de réduction mal défini. Il est donc nécessaire de le caractériser avec précision et de savoir si ce composé de réduction obtenu à partir des phases oxydées et dans des conditions semblables à celles de la réaction catalytique est un mélange de Co₂Mo₃O₈.CoO ou de Co₂Mo₃O₈.Co ; pour ce faire, nous avons

réalisé l'oxydation de divers composés de réduction ainsi que celle du molybdite de cobalt de synthèse.

Nous distinguerons le molybdite de réduction formé au cours de la réaction catalytique que nous préférons appeler "molybdite de catalyse" des autres composés réduits.

A. Oxydation du "molybdite de catalyse"

L'échantillon utilisé a été obtenu par réduction du molybdate de cobalt (a) avec l'hydrogène à la concentration de 10 % dans l'azote, son spectre de diffraction de X est identique à celui obtenu avec un composé réduit formé après réduction du molybdate de cobalt par le n-butane, ou à celui de la phase réduite formée au cours de la catalyse (tableau I.7).

L'oxydation a été réalisée sous oxygène pur à la pression atmosphérique, d'une part en suivant la réaction à l'aide de l'analyse thermopondérale (ATG) et de l'analyse thermique différentielle (ATD) et d'autre part en étudiant pour une température donnée, grâce à la chambre chauffante de diffraction X, les spectres des solides obtenus.

a/ Oxydation à température variable

Les conditions opératoires de cette oxydation sont les suivantes :

- . poids de l'échantillon = 0,155 g
- . vitesse de montée en température = 4°C mn⁻¹
- . température maximale de l'essai = 600°C

Les résultats présentés (figure 9) montrent :

- . en ATG que l'oxydation commence dès 200°C et se poursuit jusqu'à 370°C, à partir de cette température l'allure de la courbe est complexe
- . en ATD, réalisée simultanément avec l'ATG, que deux effets thermiques se produisent l'un exothermique, l'autre endothermique vers 390°C.

Le gain de poids de l'échantillon durant l'oxydation est égal à 7,8 en pourcentage par rapport à la masse initiale de l'échantillon, ce qui correspond au passage de l'état $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, CoO à l'état molybdate de cobalt CoMoO_4 . Le "molybdate de catalyse" est donc un mélange de $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ avec CoO .

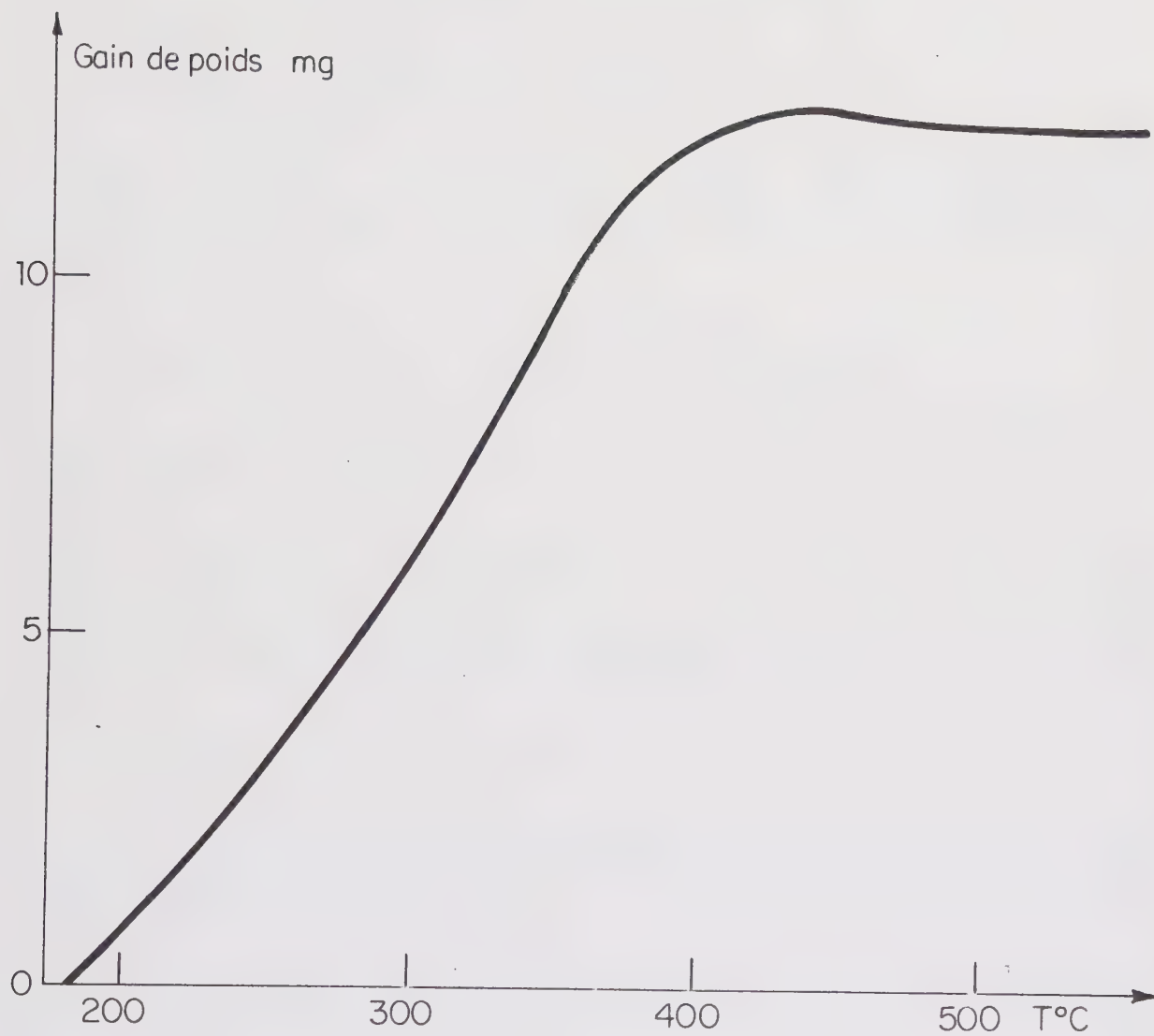


Figure 9

OXYDATION DU MOLYBDITE

Le spectre de diffraction X obtenu après refroidissement de l'échantillon oxydé est celui d'une phase (a) de grande pureté.

b/ Oxydation à température constante

L'oxydation du molybdite de catalyse a été reprise à l'aide d'une chambre chauffante de diffraction X. Les résultats sont comparables aux précédents, l'oxydation commence toujours vers 250°C, mais la mauvaise cristallinité de l'échantillon rend très difficile et presque impossible de donner des valeurs.

B. Oxydation du molybdite de réduction sévère Co₂Mo₃O₈.Co

L'échantillon utilisé a été obtenu par réduction du molybdate de cobalt avec l'hydrogène à la concentration de 10 % dans l'azote de la manière indiquée précédemment.

L'oxydation a été réalisée en ATG sous courant d'oxygène pur en ATG en montée linéaire de température. La réaction s'effectue en deux étapes nettement séparées, l'une à 250°C, l'autre à 625°C. La caractérisation des produits par diffraction X montre la présence de la phase (a) avec un léger pourcentage de phase (b), MoO₃ et Co₃O₄ mal cristallisés.

C. Oxydation du molybdite de synthèse Co₂Mo₃O₈

L'échantillon utilisé a été obtenu par la méthode classique : calcination à haute température (800 à 900°C) d'un mélange dans des proportions données de MoO₃, Mo et CoO.

L'oxydation a été réalisée en présence d'oxygène pur à différentes températures. Cette réaction s'effectue selon l'équation suivante :

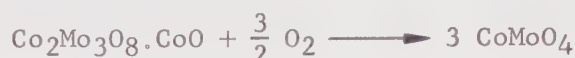


L'analyse des résultats montre qu'à 500°C, la réaction est encore incomplète et qu'elle ne devient totale qu'à partir de 650°C. La caractérisation des produits par diffraction X montre la présence de la phase (a) avec un léger pourcentage de phase (b) et de trioxyde molybdène MoO₃.

D. Exploitation des résultats

La différence de réactivité entre les divers composés réduits peut s'expliquer à partir de leur constitution.

En effet, le composé réduit "molybdite de catalyse" qui apparaît au cours de la réaction catalytique s'oxyde en une seule étape selon la réaction suivante :



Alors que le molybdite de réduction sévère s'oxyde en deux étapes :



La réactivité des deux molybdites de réduction apparaît nettement différente puisque l'oxydation du "molybdite de catalyse" $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8.\text{CoO}$ se termine vers 370°C , alors que celle du molybdite de réduction sévère n'est totale que vers 625°C . Cette différence peut s'expliquer par la formation, dans le cas du "molybdite de catalyse" de solutions solides d'insertion entre $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ et CoO , le contact des deux composés se trouve ainsi augmenté, il en est de même de la réactivité. Dans le cas du molybdite de cobalt $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8.\text{Co}$ la formation intermédiaire de Co_3O_4 gêne la réaction d'oxydation et diminue ainsi la réactivité.

Pour les raisons déjà indiquées (défauts de réseau, impuretés ou action de l'atmosphère) l'oxydation des composés réduits aboutit toujours à la formation de molybdate de cobalt (a).

II.34. Conclusion de l'étude de la phase réduite

Cette étude a essentiellement montré que le composé réduit formé aussi bien au cours de la réaction d'oxydation catalytique du n-butane que par réduction avec cet hydrocarbure seul, est constitué de molybdite de cobalt $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ et d'oxyde de cobalt CoO .

Ce mélange très réactif s'oxyde en une seule étape à relativement basse température en molybdate de cobalt (a).

II.4. CONCLUSION DE L'ETUDE DU SOLIDE CATALYTIQUE

Dans l'étude explorative, nous avons décelé la présence d'une phase oxydée (γ), du molybdate de cobalt de type (b), et d'une phase réduite essentiellement constituée de molybdite de cobalt ; l'étude du solide catalytique a permis :

- . de définir avec précision la phase (γ) identique à la phase (a) du molybdate de cobalt CoMoO_4 tant du point de vue de sa structure que de celui de son domaine de stabilité. En effet, nous avons montré, d'une part que la phase (a) est une structure monoclinique avec une coordinence 4 pour le molybdène et 6 pour le cobalt, ce qui la différencie de la variété polymorphique (b) qui est aussi monoclinique mais avec une coordinence 6 pour le molybdène et pour le cobalt, et d'autre part que la phase (a) est stable au-dessus de 480 à 500°C, alors que la phase (b) est stable au-dessous de ces mêmes températures ; donc, résultat important, dans les conditions de la réaction catalytique c'est la phase (a) qui constitue la majeure partie du catalyseur.

- . de caractériser la phase réduite et de préciser la réaction phase (a) $\longrightarrow$ phase réduite. Nous avons montré en effet que la phase molybdate de cobalt se réduit en un composé de formule complexe, $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8.\text{CoO}$ appelé par nous "molybdite de catalyse" ; celui-ci est parfaitement caractérisé par sa réoxydation en une seule étape en molybdate de cobalt (a).

En conclusion, le couple catalytique phase (a).molybdite de catalyse étant parfaitement déterminé par sa structure et par sa réactivité, l'étude de la réaction catalytique peut s'envisager plus rationnellement.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA REACTION
D'OXYDATION DU n-BUTANE

III.1. INTRODUCTION

Dans le premier chapitre il est apparu, après exploitation des résultats, qu'un mécanisme d'oxydo-réduction superficiel pourrait être invoqué.

Ce mécanisme fait intervenir deux étapes liant de façon intime le réactif et le catalyseur ; celui-ci étant parfaitement défini, il est dès lors nécessaire d'étudier, d'une part, les réactions gaz-solide et, d'autre part, la cinétique de la réaction.

III.2. ETUDE DES REACTIONS GAZ-SOLIDE

L'étude des réactions gaz-solide, intervenant lors des étapes du mécanisme invoqué, a été envisagée sous deux aspects :

- . la cinétique de réduction ou d'oxydation du catalyseur en présence des réactifs n-butane et oxygène pris isolément, suivie par analyse thermogravimétrique,
- . l'évolution de la réaction en présence du catalyseur, suivie par une technique couplant un réacteur microcatalytique pulsé et un chromatographe.

III.21. Cinétique de l'évolution du catalyseur

A. Généralités

Les travaux concernant les réactions gaz-solide sont très nombreux, l'un d'eux récent (38) mérite d'être souligné car il montre, à l'aide d'un examen de différents modèles cinétiques, combien est complexe en général le mécanisme des réactions gaz-solide ; en effet il est toujours très difficile de distinguer laquelle de la germination, du grossissement des germes ou de la diffusion est l'étape limitative.

Par contre la littérature concernant l'étude de l'action des gaz sur le molybdate de cobalt ne comporte que peu de référence. De plus, un seul auteur (39) a réalisé une étude cinétique, mais seulement dans le cas de la réaction de l'hydrogène sulfuré sur le molybdate de cobalt.

Notre étude s'est intéressée essentiellement à la cinétique initiale de la réaction des gaz réactifs, ou produits de l'oxydation du n-butane, avec le solide catalytique ; en effet pour soutenir notre interprétation, il est nécessaire de montrer que les étapes de réduction et d'oxydation se font avec des vitesses compatibles à celles de la réaction catalytique globale.

B. Résultats expérimentaux

a/ Conditions opératoires

L'étude expérimentale de la réaction gaz-solide a été réalisée à l'aide de l'analyse thermogravimétrique, l'appareillage utilisé sera décrit en annexe I. Les conditions opératoires de température et de pression partielle des réactifs ont été fixées suivant les cas étudiés de façon à être semblables à celles de la réaction catalytique. Le débit gazeux total a été maintenu constamment égal à 9 l/h et le poids de catalyseur initial a été toujours égal à 0,2 g, la montée en température du catalyseur a été effectuée sous un courant d'azote ayant le débit signalé, à une vitesse de l'ordre de 400°C/h, dans nos résultats la perte en poids dû à ce chauffage a été déduite.

Le catalyseur utilisé dans ces expériences a une surface de 10 m²/g et présente un spectre de diffraction X identique à celui d'une phase (a) avec toutefois quelques impuretés secondaires qui peuvent être négligées.

b/ Réduction du catalyseur oxydé

1. Réduction du catalyseur à 500°C sous une pression partielle de n-butane $P_B = 0,1$ atm.

L'évolution de la perte en poids (Δp_-) en fonction du temps (figure 10, courbe I), a une allure régulière exempte de période d'induction. On peut remarquer que la vitesse de réduction du catalyseur est pratiquement constante, en effet elle diminue seulement à partir d'une perte de 8 mg. La perte en poids totale se stabilise à environ 15 mg, ce qui correspond à peu près à la formation du molybdite de catalyse.

A la fin de l'expérience, ce catalyseur de couleur violette au départ est devenu noir, il présente un spectre de diffraction X semblable à celui du "molybdite de catalyse" $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, CoO . Apparemment le dépôt de carbone est faible ou même absent. Les produits gazeux obtenus au cours de la réaction n'ont pas été dosés.

2. Réduction du catalyseur à 500°C sous différentes pressions partielles de n-butane. P_B .

L'évolution de (Δp_-) en fonction du temps sous différentes P_B (figure 10, courbes I, II, III, IV) montre que la pression partielle de n-butane intervient sensiblement sur la vitesse initiale de réduction du catalyseur, mais aussi semble-t-il sur le palier de la courbe de réduction. En fait les courbes de réduction sous différentes pressions partielles de n-butane sont semblables, la différence sur le (Δp_-) global venant du dépôt de carbone, celui-ci augmente avec P_B .

3. Réduction du catalyseur sous $P_B = 0,1$ atm à différentes températures.

L'évolution de (Δp_-) (figure 11) a été réalisée à 450, 500 et 550°C. A 450°C la réaction étant très lente, on n'a pas pu mesurer la vitesse initiale de réduction. Par contre à 550°C, la vitesse initiale de réduction est semblable à celle obtenue à 500°C pour $P_B = 0,2$ atm.

4. Réduction du catalyseur à 500°C avec différents réducteurs $P_R = 0,1$ atm.

Les différents hydrocarbures utilisés sont ceux qui se forment durant la réaction d'oxydation du n-butane : butène, butadiène.

L'évolution de (Δp_-) avec ces hydrocarbures (figure 12) a une forme comparable aux précédentes. On remarque que la vitesse initiale de réduction du catalyseur varie dans l'ordre suivant :



et, que le dépôt de carbone est sensiblement plus important avec le butadiène.

c/ Oxydation du catalyseur réduit

Les catalyseurs réduits "molybdite de catalyse" dont nous avons réalisé l'oxydation ont été obtenus par réduction avec le n-butane, toutefois certains ont été réduits par l'hydrogène, dans les deux cas les mélanges réducteurs étaient composés de 10 % de réducteur et de 90 % d'azote.

1. Oxydation du catalyseur à 500°C sous une pression partielle d'oxygène $P_0 = 0,1 \text{ atm.}$

L'évolution du gain en poids (Δp_+) en fonction du temps a été suivie (figure 13, courbe IV). La courbe obtenue ne présente aucune période d'induction visible, la vitesse d'oxydation du catalyseur est pratiquement constante jusqu'à (Δp_+) de 10 mg, l'oxydation est terminée après un gain en poids de 15 mg, ce qui correspond au passage du molybdite de catalyse $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, CoO au molybdate de cobalt CoMoO_4 .

L'échantillon oxydé obtenu présente un spectre de diffraction X semblable à celui d'une phase (a).

2. Oxydation du catalyseur à 500°C sous différentes pressions partielles d'oxygène P_0 .

L'évolution de (Δp_+) en fonction du temps avec P_0 variable (figure 13, courbes I, II, III, IV) montre qu'une augmentation de P_0 provoque un accroissement de la vitesse initiale d'oxydation.

Les échantillons utilisés pour les évolutions précédentes avaient été réduits préalablement par le n-butane. Dans le cas où l'hydrogène a été employé pour obtenir le même catalyseur réduit, la vitesse initiale d'oxydation (figure 14) augmente fortement.

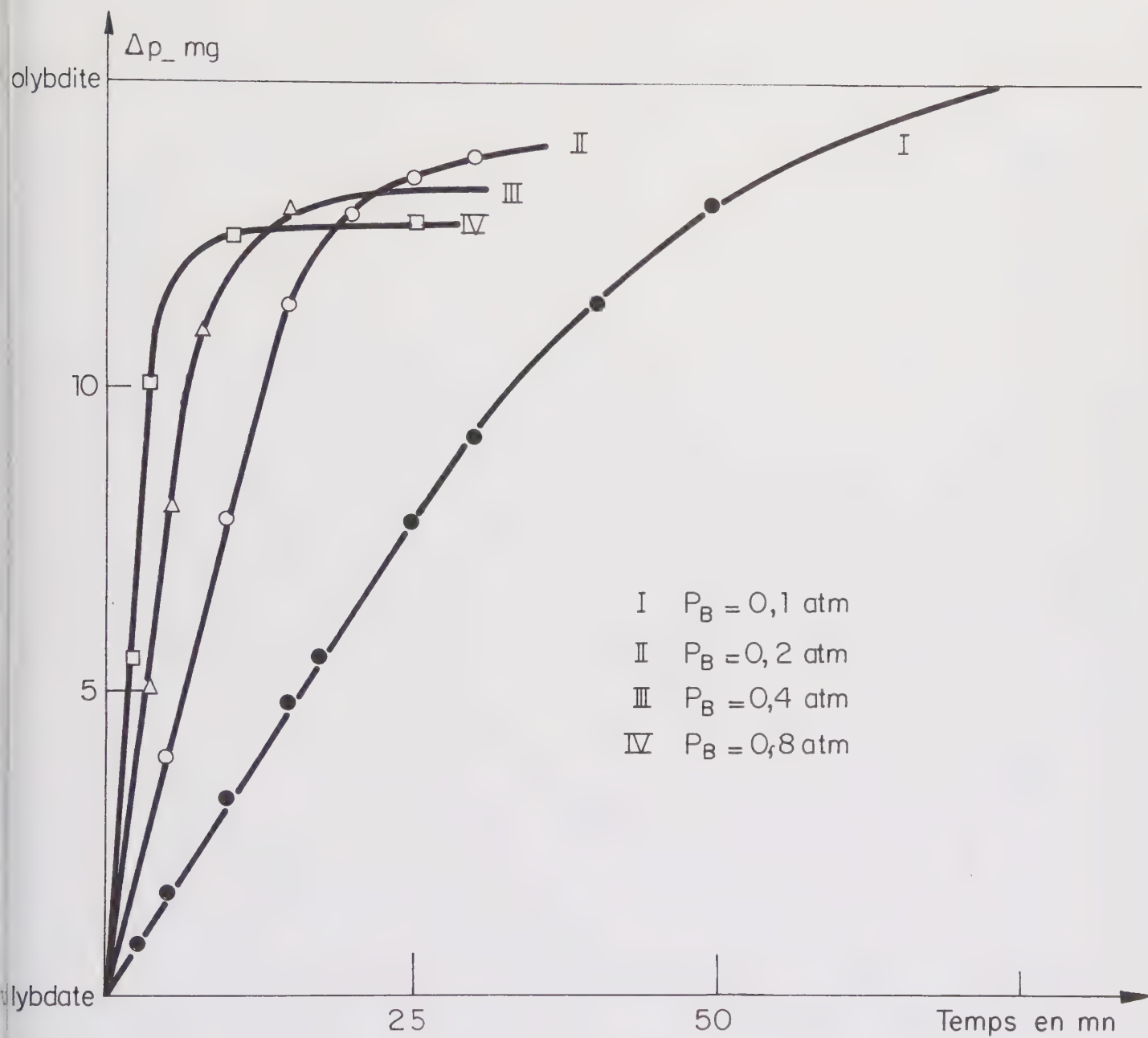


Figure 10

INFLUENCE DE LA PRESSION DE n-BUTANE
SUR LA REDUCTION DU CATALYSEUR

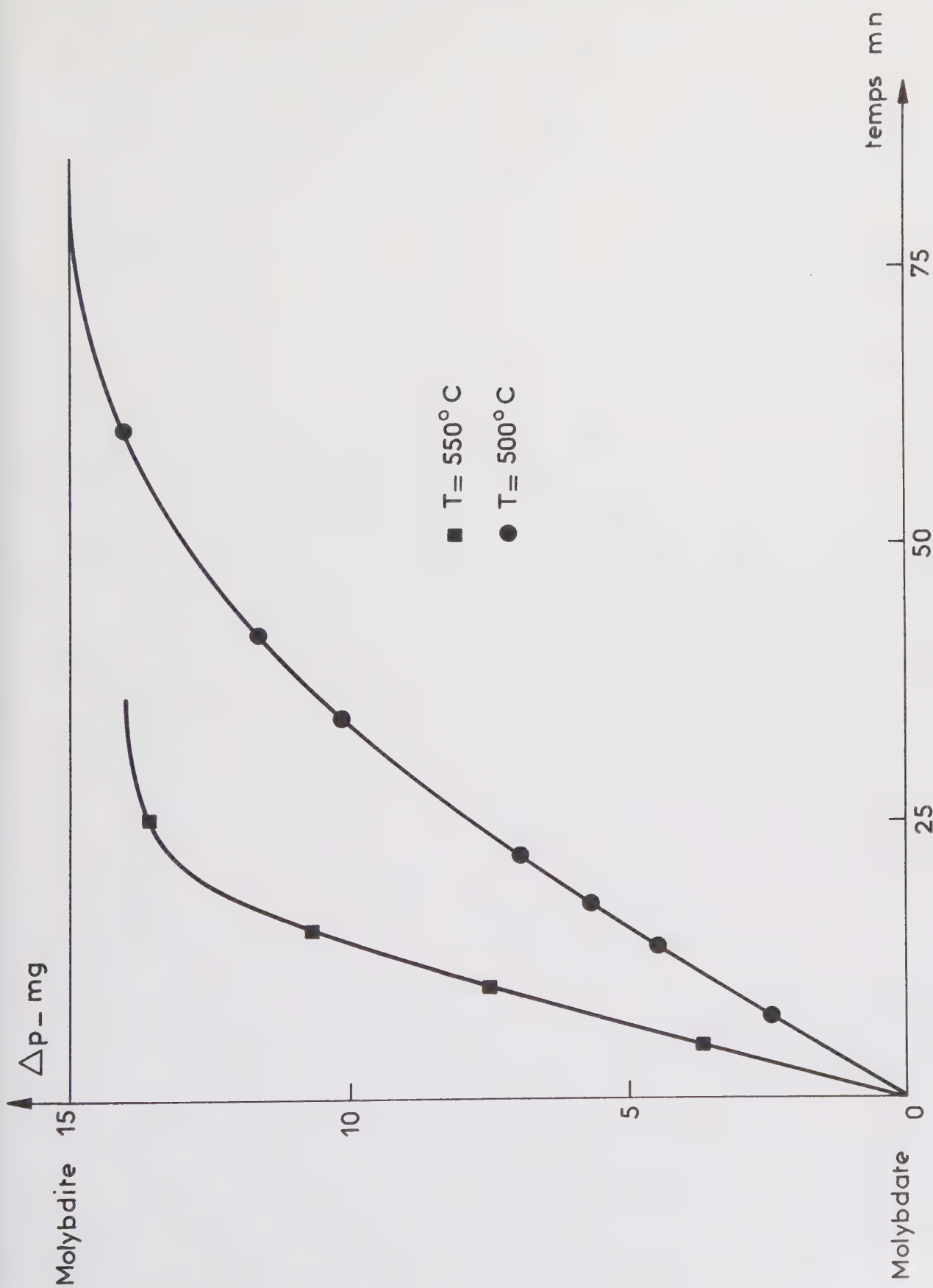


Figure 11

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE
SUR LA REDUCTION DU CATALYSEUR POUR $P_B = 0,1 \text{ atm}$

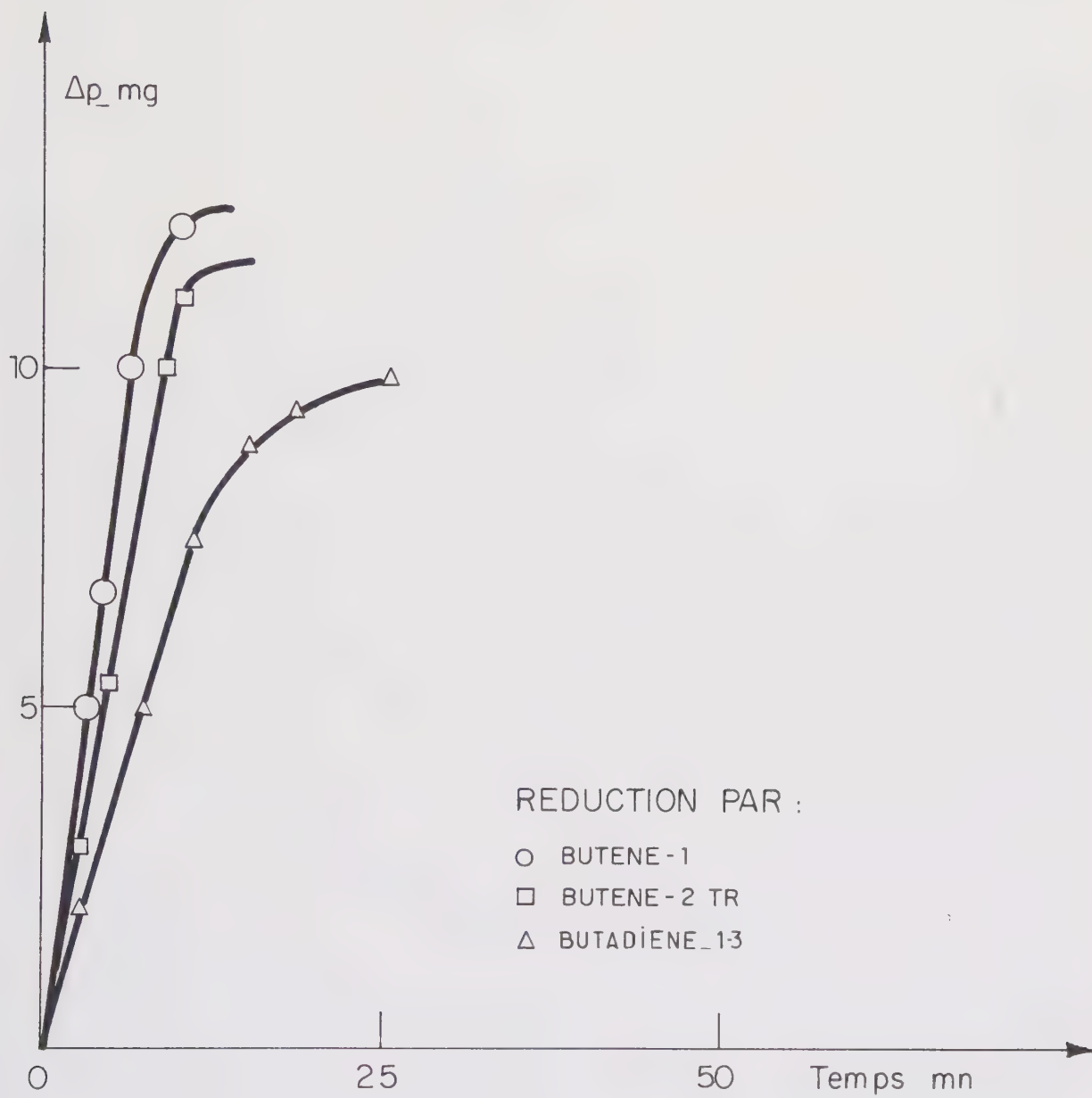


Figure 12

REDUCTION DU CATALYSEUR

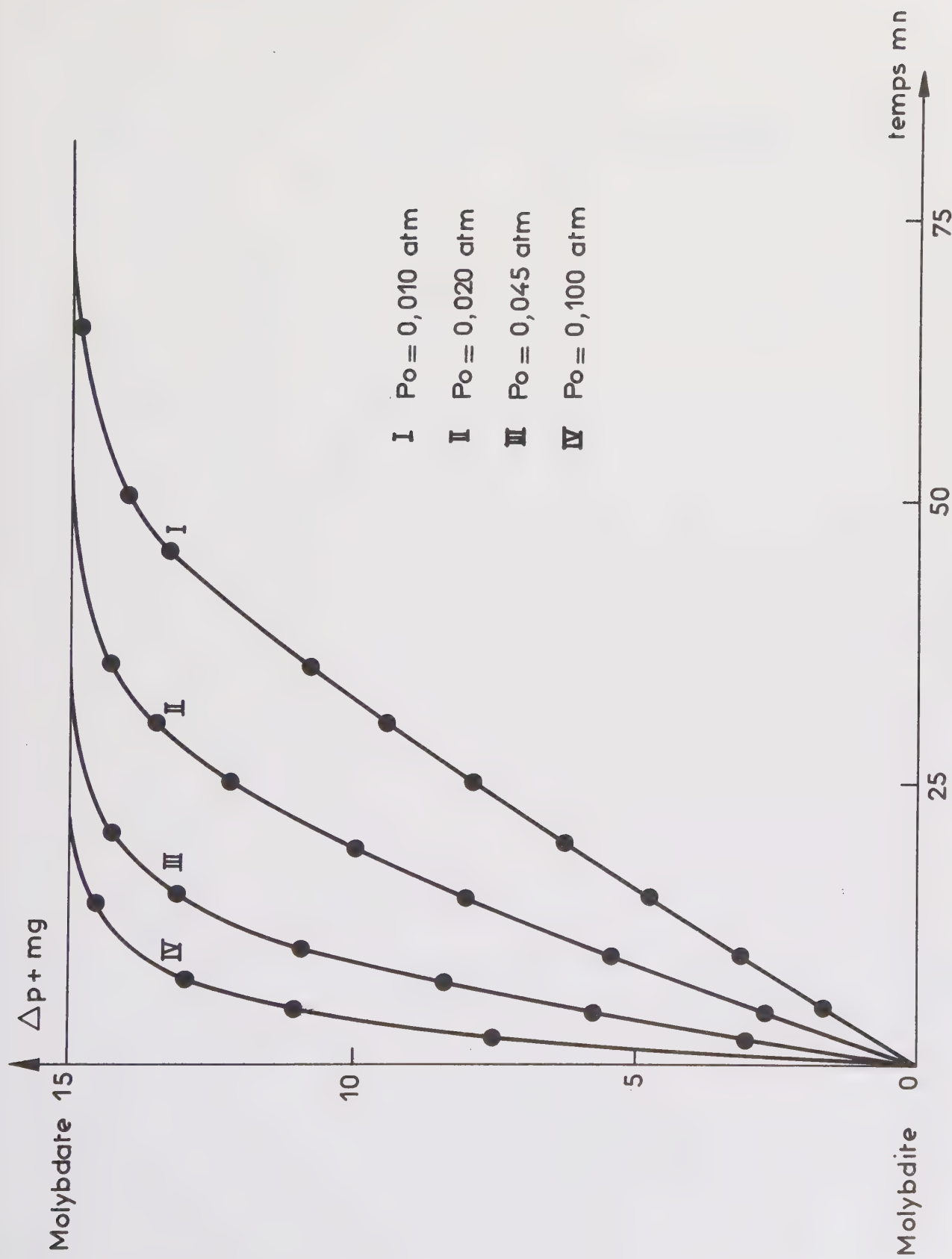


Figure 13

INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGENE
SUR L'OXYDATION DU CATALYSEUR

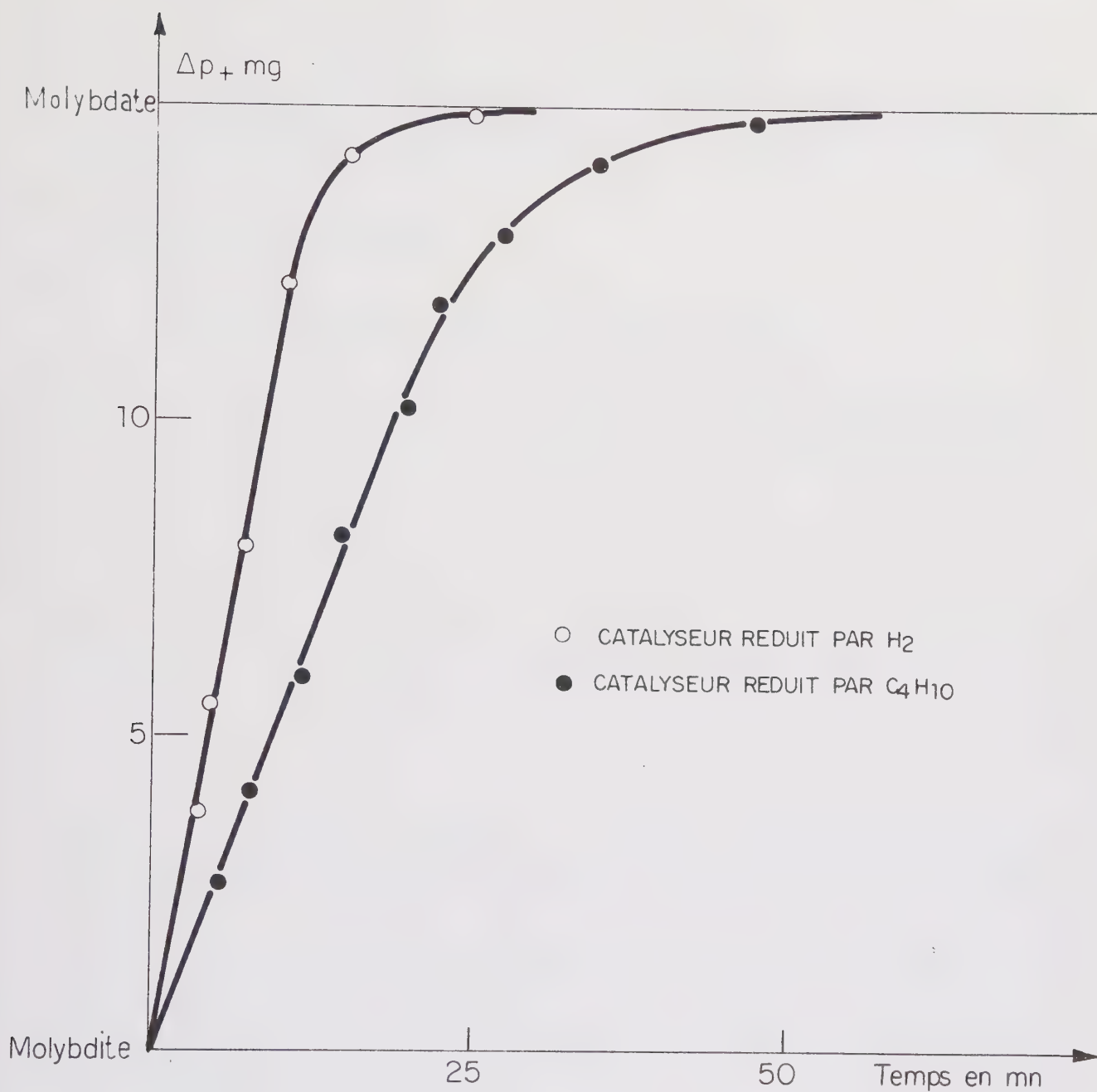


Figure 14

OXYDATION DU CATALYSEUR

$P_0 = 0,02 \text{ atm}$

3. Oxydation du catalyseur à différentes températures

Les résultats obtenus (figure 9) montrent que la vitesse d'oxydation du catalyseur est peu dépendante de la température, tout au moins dans la zone de température étudiée.

C. Exploitation des résultats

a/ Exploitation des résultats en cinétique initiale

L'allure des courbes de réduction ou d'oxydation a permis de calculer des vitesses initiales d'évolution du catalyseur, elles ont été exprimées en molécules d'oxygène disparues ou introduites lors de la réduction ou de l'oxydation par minute et par gramme de catalyseur : $\text{mol. d'O}_2 \text{ mn}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

1. Réduction du catalyseur oxydé

L'exploitation des résultats obtenus (figure 15) montre que la vitesse initiale de réduction est proportionnelle à la pression partielle de n-butane P_B , en accord avec un ordre unitaire apparent par rapport au n-butane. On peut donc écrire :

$$V_B = K_B P_B$$

expression dans laquelle V_B représente la vitesse initiale de réduction, P_B la pression partielle initiale du n-butane, K_B la constante de vitesse de réduction du catalyseur par le n-butane. De la figure 15, on déduit donc la valeur de :

$$K_B = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol. d'O}_2 \text{ mn}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

A partir de l'évolution de (Δp_-) avec la température, on peut déterminer l'énergie d'activation apparente de la réduction du catalyseur par le n-butane :

$$E_B = 17,7 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

Les différents réducteurs ont pu être classés (tableau III.1.) par leur vitesse initiale de réduction à 500°C avec $P_R = 0,1 \text{ atm.}$

Tableau III.1.

Réduction du catalyseur
à 500°C avec $P_R = 0,1$ atm

Réducteur	$V_R \times 10^5$	$K_R \times 10^4$	K_R/K_B
n-butane	6,4	6,4	1,0
butène 1	21,2	21,2	3,3
butène 2	23,6	23,6	3,7
butadiène	10,3	10,3	1,6

On remarque que les butènes sont beaucoup plus réducteurs que le n-butane, ce qui d'ailleurs était prévisible après l'étude du solide.

2. Oxydation du catalyseur réduit

L'exploitation des résultats obtenus (figure 16) montre que la vitesse initiale d'oxydation est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène P_O , donc il existe un ordre unitaire apparent par rapport à l'oxygène qui permet d'écrire :

$$V_O = K_O P_O$$

expression dans laquelle V_O représente la vitesse initiale d'oxydation, P_O la pression partielle initiale d'oxygène, K_O la constante de vitesse d'oxydation du catalyseur par l'oxygène. De la figure 16, on déduit donc la valeur de :

$$K_O = 41 \times 10^{-4} \text{ mol. d'O}_2 \text{ mn}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

Le calcul de la constante K_O à partir des résultats présentés sur la figure 14 donne une valeur de :

$$K_O = 93,8 \times 10^{-4} \text{ mol. d'O}_2 \text{ mn}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

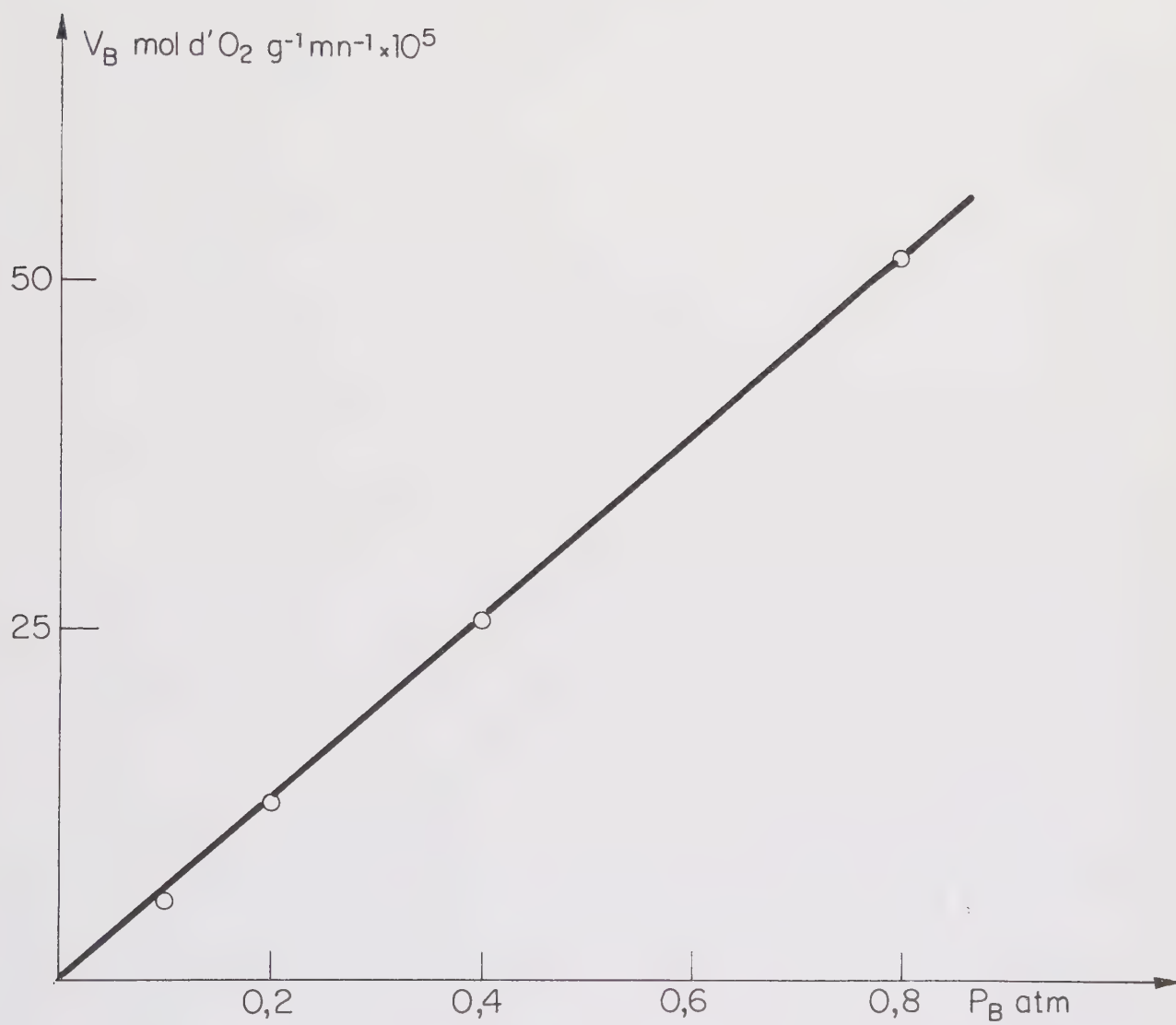


Figure 15

VITESSE INITIALE DE REDUCTION DU CATALYSEUR
PAR LE n-BUTANE

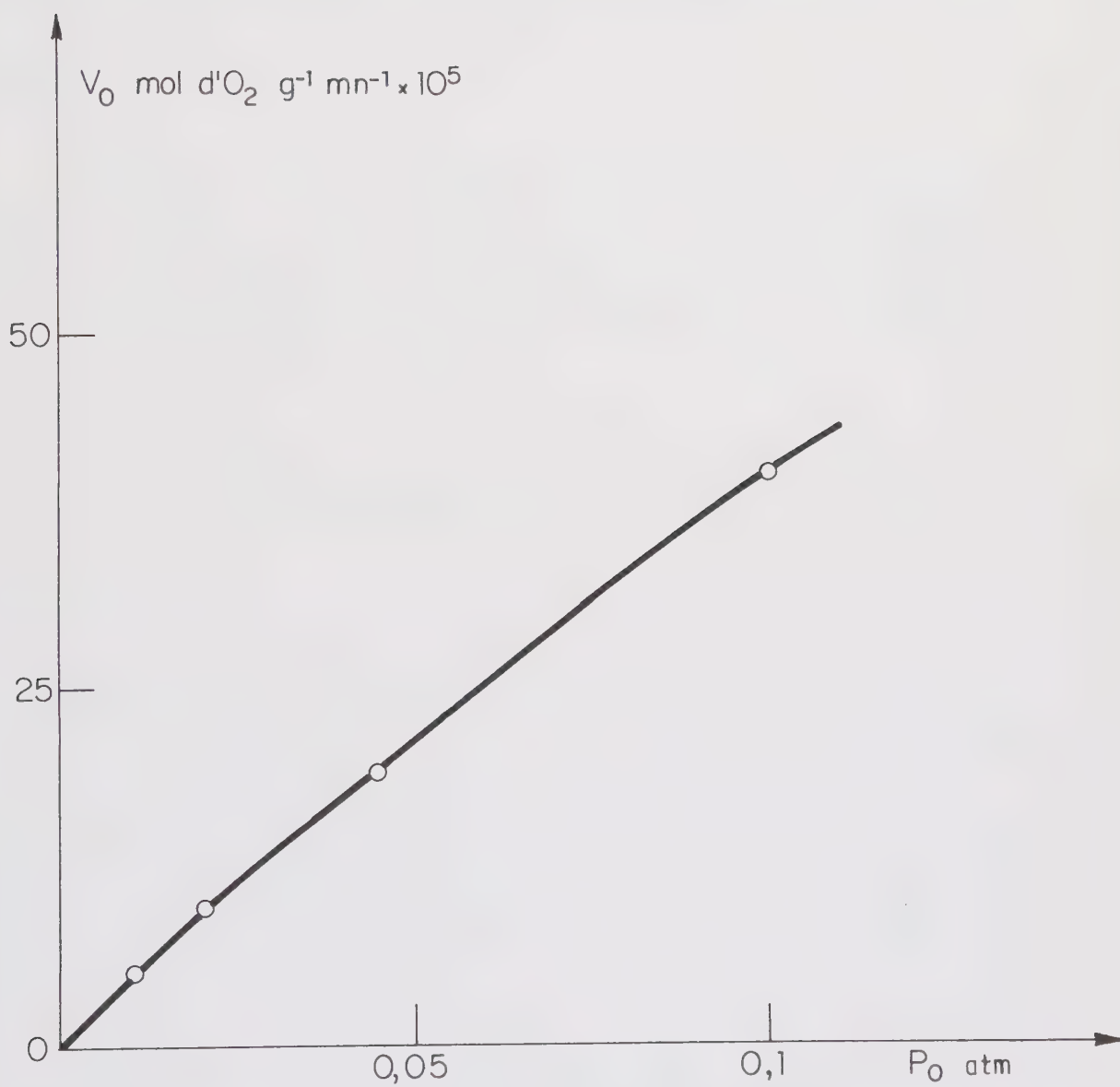


Figure 16

VITESSE INITIALE D'OXYDATION DU CATALYSEUR

bien plus élevée que précédemment. En effet, si l'on pré-réduit avec le n-butane, il faut non seulement oxyder le catalyseur, mais aussi réaliser la combustion du carbone déposé lors de la pré-réduction. La seconde valeur de K_0 est plus proche de la valeur réelle que la première.

D. Conclusion

L'étude de l'évolution du catalyseur a permis de montrer, d'une part, que la cinétique de réduction fait apparaître un ordre unitaire par rapport au n-butane et celle d'oxydation un ordre unitaire par rapport à l'oxygène et que, d'autre part, la vitesse d'oxydation du catalyseur est bien plus grande que celle de la réduction. De plus cette étude confirme que le terme ultime de la réduction du catalyseur par le n-butane est bien le molybdite de catalyse $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, CoO .

III.22. Etude de l'évolution de la réaction par la méthode microcatalytique pulsée

A. Généralités

De nombreux travaux (40) (41) ont montré les avantages de cette méthode dans l'étude de l'adsorption d'hydrocarbures ou de gaz permanents à la surface des solides. Dans notre cas le catalyseur évoluant au cours de la réaction, l'adsorption du n-butane n'est pas séparée de la réduction du catalyseur, on a donc employé une technique qui permet d'étudier la cinétique des réactions catalytiques (42). Elle consiste à utiliser un appareillage dans lequel le réacteur microcatalytique est couplé avec une colonne de chromatographie, de ce fait en injectant de faibles quantités de réactif, on peut étudier la cinétique d'une réaction ; il faut, toutefois prendre des précautions car il est bien évident que la forme du signal d'injection interviendra en général sur le calcul du taux de conversion du réactif injecté.

Les travaux publiés (42) appliquant la méthode microcatalytique pulsée dans le but de réaliser des études cinétiques sont peu nombreux, par contre certains auteurs (43) (44) ont utilisé cette méthode pour suivre des réactions d'oxydation avec pour but ultime de confirmer ou d'infirmer leurs mécanismes.

En ce qui nous concerne, cette méthode microcatalytique est utilisée pour suivre l'évolution de la réaction d'oxydation du n-butane en présence de molybdate de cobalt, mais en l'absence d'oxygène en phase gazeuse.

B. Etude expérimentale

a/ Conditions opératoires

Les conditions opératoires ont été choisies de façon à être comparable à celles précédemment utilisées, elles seront définies pour la plupart dans chaque cas particulier étudié, mais toutefois la valeur de la pression a été fixée à 2 atm par suite de la perte de charge importante créée par la colonne chromatographique.

L'injection discontinue a été réalisée par deux méthodes opératoires : l'une consiste à faire des injections de $0,25 \text{ cm}^3$ de n-butane dans le gaz porteur (hélium), l'analyse chromatographique étant réalisée après chaque injection ou après un certain nombre d'injections. L'autre consiste à substituer le n-butane au gaz porteur pendant le temps nécessaire au passage d'une quantité de n-butane donnée, le débit de n-butane étant égal au débit de gaz porteur.

Le temps de séparation du mélange réactif, produit, par la colonne chromatographique étant de 40 mn, il a été nécessaire pour mettre en pratique ces deux méthodes, de faire subir une modification à l'appareillage classique.

Le calcul des performances a été possible grâce à un étalonnage réalisé dans les mêmes conditions de température et de pression. Le catalyseur employé est toujours un molybdate de cobalt présentant un spectre de diffraction X identique à celui d'une phase (a), et ayant les propriétés physico-chimiques déjà citées. L'appareillage sera décrit dans son intégralité en annexe I.

b/ Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux exposés ci-après concernent, d'une part, l'évolution de la réaction d'oxydation du n-butane avec le nombre d'injections (N_i) ou avec la quantité injectée de réactifs et, d'autre part, l'évolution des performances avec la température et le temps de contact.

1. Evolution de la réaction d'oxydation du n-butane avec N_i

Cette évolution a été réalisée à 500°C avec un temps de contact de 600 g.mn.mol⁻¹ (TPN) défini sur le gaz porteur (35 cm³ mn⁻¹ d'hélium), le poids de catalyseur utilisé est de 1 g. La quantité injectée de n-butane a été fixée suivant le cas à 0,25 cm³ ou à 50 cm³.

- Evolution de la réaction avec des injections de n-butane de 0,25 cm³.

Pour réaliser cette évolution, le programme des injections fut le suivant : d'abord quelques injections suivies chacune d'une analyse chromatographique, ceci dans le but de voir le début de l'évolution, ensuite les injections ont été faites les unes à la suite des autres à intervalle de 10 s, en faisant une analyse au bout de 200 à 300 injections (figure 17).

Les résultats obtenus (tableau III.2., figure 18) montrent que :

- la sélectivité en butène et butadiène augmente avec le numéro d'ordre de l'injection, en effet elle passe de 77 % pour la première injection à 95 % pour la huitième et évolue ensuite jusqu'à 99 % pour la dernière
- la conversion du n-butane augmente légèrement, puis diminue fortement pour atteindre un niveau faible à la dernière injection $C = 5,2$
- le rapport butadiène : butène augmente avec le nombre d'injection, à noter que pour la première injection le rapport est supérieur à 1.

Le catalyseur, après ces injections, a une couleur noire et présente un spectre de diffraction X identique au molybdite de catalyse.

Tableau III.2.

Evolution de la réaction avec N_i
 Injections de $0,25 \text{ cm}^3$ de n-butane

N_i	C	S_{CO+CO_2}	$S_{C_4H_8}$	$S_{C_4H_6}$	O_2^* consommé
1	20,5	23,0	37,8	39,2	0,16
2	21,0	14,5	44,5	41,0	0,12
5	21,3	6,2	47,8	46,0	0,08
8	22,5	5,2	44,6	50,2	0,07
200	21,6	5,0	44,5	50,5	0,07
400	20,0	4,7	43,8	51,5	0,06
600	17,0	4,0	43,5	52,5	0,05
900	11,3	3,2	42,2	54,6	0,03
1200	5,2	1,0	40,0	59,0	0,01

*oxygène consommé par 1'injection analysée en cm^3

- Evolution de la réaction avec des injections de n-butane de 50 cm^3 .

Le principe du mode opératoire de cette étude a déjà été exposé brièvement, il consiste à remplacer pendant un temps donné le gaz porteur par le n-butane, toutes doses égales par ailleurs, sauf le temps de contact qui est de $900 \text{ g.mn.mol}^{-1}$ (masse de catalyseur égale à 1,6 g).

Le programme de travail est le suivant : on injecte 50 cm^3 de n-butane, ensuite on fait une injection de $0,25 \text{ cm}^3$ suivie d'une analyse chromatographique, et on recommence au bout de 40 mn une injection de 50 cm^3 de n-butane et ainsi de suite.

Les résultats obtenus (tableau III.3.) présentent l'évolution des performances.

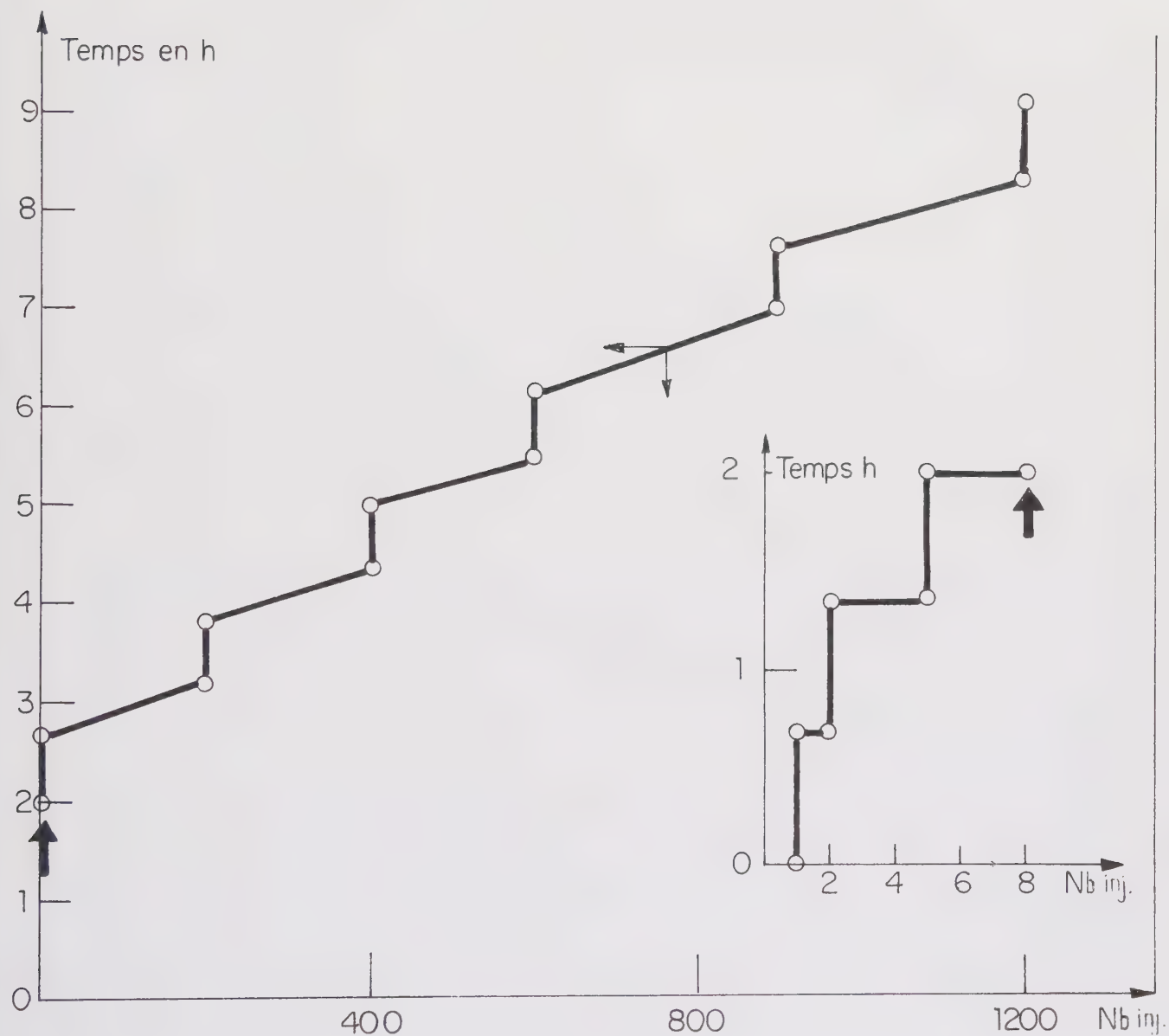


Figure 17

PROGRAMME D'INJECTION EN
FONCTION DU TEMPS

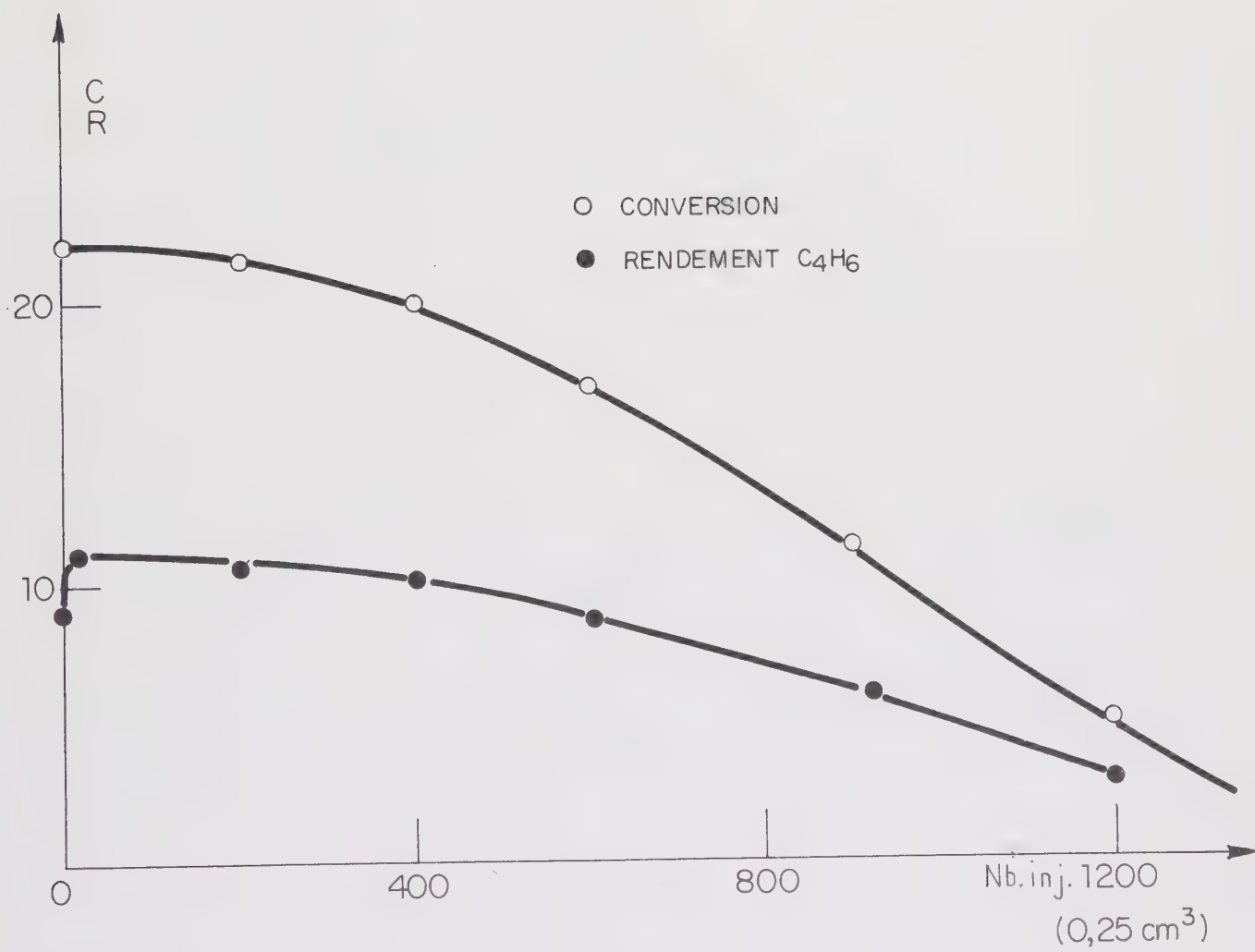


Figure 18

EVOLUTION DE LA REACTION D'OXYDATION
DU n-BUTANE AVEC N_i

Tableau III.3.

Evolution de la réaction
avec le volume injecté de n-butane (v_i)

v_i cm ³	C	S_{CO+CO_2}	$S_{C_4H_8}$	$S_{C_4H_6}$
0	23,6	9,4	28,0	61,6
50	19,4	6,2	29,4	64,4
100	14,9	6,0	28,7	65,3
150	13,2	5,0	36,4	58,6
200	12,2	6,0	34,2	59,8
250	11,0	4,9	39,1	56,0

On constate que l'augmentation du volume de l'injection a une influence sensible sur l'évolution de la réaction ; en effet les résultats montrent que la conversion décroît légèrement plus vite en fonction de la quantité de n-butane injectée, que dans le cas précédent.

Une entrée d'air accidentelle a eu lieu après un volume injecté de 250 cm³ de n-butane, les performances (tableau III.4.) montrent, d'une part, que la conversion sur le n-butane augmente fortement pour la première injection et, d'autre part, qu'il suffit d'injecter 100 cm³ de n-butane pour retrouver une conversion faible.

Tableau III.4.

Evolution de la réaction
après réoxydation

v_i cm ³	C	S_{CO+CO_2}	$S_{C_4H_8}$	$S_{C_4H_6}$
0	18	10,4	37,6	52,0
100	7	9,0	34,5	56,5
200	5	4,0	38,0	58,0

- Evolution de l'oxydation du catalyseur avec des injections d'oxygène.

Après avoir réalisé 1200 injections de n-butane, et être arrivé au stade molybdite de catalyse, on a injecté de l'oxygène par volume de $0,25 \text{ cm}^3$ et suivi la réaction en mesurant la conversion de l'oxygène toutes les 50 injections environ.

Les résultats obtenus (figure 19) montrent que la conversion, initiale de 100, est encore de l'ordre 60 pour 190 injections et décroît brusquement après 200 injections de $0,25 \text{ cm}^3$ d'oxygène.

Les premières analyses chromatographiques révèlent la présence de CO et CO_2 , ensuite ces gaz ne sont plus décelés. Le catalyseur, à la suite de ces injections d'oxygène, a retrouvé sa phase molybdate de cobalt (a).

2. Evolution de la réaction avec la température

Les résultats présentés dans le tableau III.5. sont relatifs aux premières injections de n-butane ($0,25 \text{ cm}^3$), le temps de contact est de $600 \text{ g.mn.mol}^{-1}$.

Tableau III.5.

Evolution de la réaction
avec la température

T°C	C	$S_{\text{CO}+\text{CO}_2}$	$S_{\text{C}_4\text{H}_8}$	$S_{\text{C}_4\text{H}_6}$
470	14	3	51	46
500	20	6	40	54
530	28	10	29	61
600	38	15	22	63

L'augmentation de température favorise la formation de butadiène, mais aussi celle des produits dégradés CO, CO_2 , il convient tout de même de remarquer que la sélectivité en butène et butadiène passe de 97 à 85 pour une augmentation de température de 130°C .

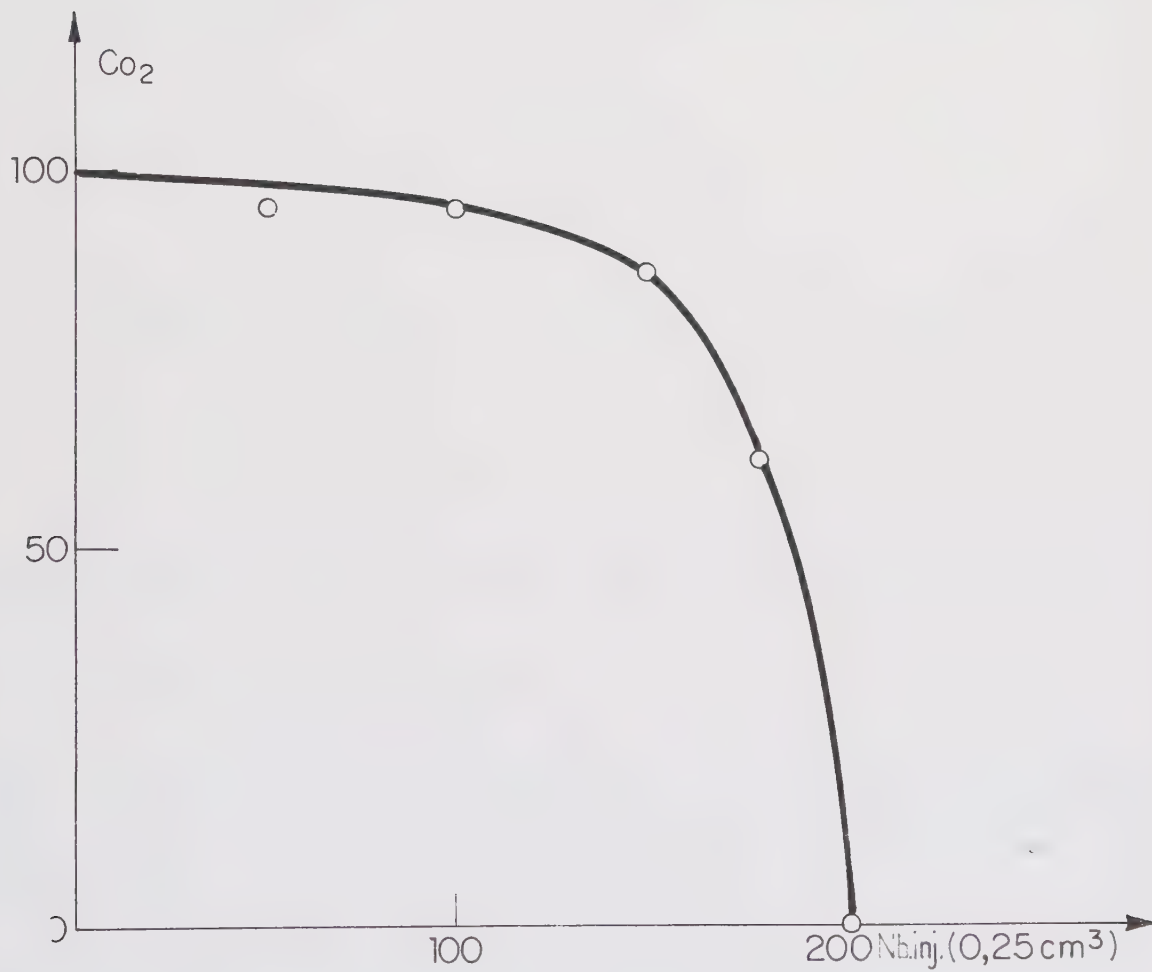


Figure 19

EVOLUTION DE LA CONVERSION DE
L'OXYGENE AVEC N_i

3. Evolution de la réaction avec le temps de contact à 500°C

Le temps de contact a varié par augmentation de la masse de catalyseur sans changer le débit d'hélium ($35 \text{ cm}^3/\text{mn}^{-1}$).

Les résultats obtenus (tableau III.6.) montrent une augmentation sensible du rapport butadiène : butène alors que la conversion n'est que faiblement influencée.

Tableau III.6.

Evolution de la réaction
avec le temps de contact

$\theta \text{ g.mn.mol}^{-1}$	C	$S_{\text{CO}+\text{CO}_2}$	$S_{\text{C}_4\text{H}_8}$	$S_{\text{C}_4\text{H}_6}$
700	21,0	6	43	51
1400	23,5	9	28	63

4. Evolution de la réaction d'oxydation du butène et du butadiène avec N_2 ($0,25 \text{ cm}^3$)

Dans les mêmes conditions opératoires que pour le n-butane, on observe :

. Avec le butène, des résultats semblables aux précédents, c'est-à-dire pour les premières injections, la conversion du butène est de l'ordre de 60, la sélectivité en butadiène n'étant que de 50, ensuite la conversion diminue et la sélectivité augmente considérablement (au bout de 100 injections : $C = 45$, $S = 85$).

. Avec le butadiène, les résultats montrent que la courbe suivie par la conversion est semblable aux précédentes ($C_{\text{maximum}} = 20$). On ne parle pas de sélectivité car seuls les oxydes de carbone ont pu être dosés.

C. Exploitation des résultats expérimentaux

D'après les résultats obtenus, il est clair que la réaction d'oxydation du n-butane est réalisée en présence du catalyseur, mais en l'absence

d'oxygène en phase gazeuse ; deux hypothèses peuvent être envisagées :

- . l'oxygène nécessaire à la réaction provient de l'oxygène adsorbé sur le catalyseur,
- . l'oxygène nécessaire à la réaction est fourni par le catalyseur.

Si c'est l'oxygène adsorbé qui est utilisé pour la réaction d'oxydation du n-butane, le catalyseur doit rester dans son état d'oxydation initial, c'est-à-dire sous la forme molybdate. Par contre, si l'oxygène provient du catalyseur, celui-ci doit évoluer et se réduire à l'état molybdite.

Les résultats obtenus montrent :

- Qu'après un certain volume injecté de n-butane, sa conversion devient très faible, le spectre de diffraction X du catalyseur est alors celui du molybdate de catalyse.
- Qu'après un certain volume injecté d'oxygène, sa conversion devient nulle.
- Qu'après l'entrée d'air accidentelle, un volume faible de n-butane injecté suffit pour faire chuter la conversion de sa valeur initiale à une valeur compatible avec les évolutions réalisées (tableaux III.2., III.3.), ce qui correspond à une réoxydation superficielle du catalyseur.

Ces trois résultats importants étant précisés, il nous a paru utile de calculer les quantités d'oxygène consommées durant les diverses évolutions exposées lors de la réaction du n-butane avec le catalyseur ; il est nécessaire pour obtenir les performances citées de consommer 56 cm^3 d'oxygène, la quantité d'oxygène utilisée pour la réoxydation du catalyseur par injections est de 54 cm^3 . Ces deux résultats étant en accord, le calcul de l'oxygène disponible dans le catalyseur s'impose, on trouve que le passage du molybdate de cobalt au molybdite $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, CoO correspond pour la masse (1,0 g) de catalyseur utilisé à une perte de 55 cm^3 d'oxygène.

La concordance de ces trois résultats, ainsi que le phénomène de réoxydation superficielle, montrent l'intervention de l'oxygène du réseau du catalyseur dans la réaction d'oxydation du n-butane en l'absence d'oxygène en phase gazeuse.

Quelques remarques essentielles s'imposent après l'exploitation réalisée :

- Sur l'évolution de la conversion de l'oxygène, on observe une grande différence avec l'évolution de la conversion du n-butane, en effet la conversion d'oxygène reste très importante jusqu'à un grand volume injecté.

- Sur la stabilité des performances pour les premières injections de n-butane sur le catalyseur, connaissant la surface du catalyseur S on peut estimer la quantité d'oxygène du réseau appartenant à cette surface, en effet la surface apparente et statistique d'un atome d'oxygène est de l'ordre de $\sigma = 50 \text{ \AA}^2$ dans le catalyseur, donc il y a $N_0 = S/N\sigma = 3,3 \times 10^{-5}$ atomes d'oxygène à la surface, or les premières injections de n-butane consomment en moyenne $0,08 \text{ cm}^3$ d'oxygène soit $0,7 \times 10^{-5}$ atomes d'oxygène, il faut donc cinq injections pour détruire la couche d'oxygène superficielle (réoxydation superficielle).
- Sur l'évolution de la conversion du butène et du butadiène : similitude avec l'évolution du n-butane.

L'influence de la température permet le calcul de l'énergie d'activation apparente de la réaction $E_p = 13 \text{ kcal. mol}^{-1}$, il faut remarquer que cette valeur est obtenue par l'exploitation de l'évolution de la conversion du n-butane et non de l'évolution des vitesses ou des constantes de vitesse.

D. Conclusion

L'étude réalisée en utilisant le réacteur microcatalytique pulsé a montré que la réaction d'oxydation du n-butane est possible en l'absence d'oxygène en phase gazeuse et ce, par l'intermédiaire de l'oxygène du réseau du catalyseur.

III.3. ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION

III.31. Rappels

Dans l'étude explorative, nous avons montré l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la conversion du n-butane, mais la conversion d'un des réactifs (oxygène) étant trop élevée, aucune exploitation cinétique n'a pu être réalisée.

L'étude suivante présente la cinétique de la réaction d'oxydation du n-butane :

- . cinétique initiale de l'oxydation du n-butane,
- . cinétique initiale de l'oxydation des produits de la réaction (butène et butadiène),
- . cinétique courante de l'oxydation du n-butane.

III.32. Cinétique initiale de l'oxydation du n-butane

A. Conditions opératoires

Pour réaliser cette étude, les conditions opératoires ont été choisies pour permettre de considérer le réacteur comme différentiel, c'est-à-dire que la conversion de n-butane a été limitée à 2 % et celle de l'oxygène à environ 15 %.

Le catalyseur utilisé est du molybdate de cobalt (a) ayant les propriétés physico-chimiques déjà définies ($S = 10 \text{ m}^2/\text{g}$).

La réaction a été conduite dans un réacteur tubulaire fonctionnant en régime dynamique sous pression atmosphérique (l'appareillage sera décrit en annexe I). Le dosage des réactifs et des produits de la réaction a été possible grâce à l'emploi de la chromatographie en phase gazeuse (annexe II).

Les résultats présentés ont été obtenus après établissement du régime stationnaire : la conversion (butane et oxygène), les rendements en produits (butène, butadiène) et les sélectivités ont été calculés selon les définitions exposées au premier chapitre.

B. Influence de la pression partielle des réactifs sur la vitesse de la réaction

L'étude de l'influence de la pression partielle des réactifs sur la vitesse d'oxydation du n-butane a été réalisée à 500°C , avec un temps de contact θ de $20 \text{ g.mn}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, défini sur le débit gazeux total dans les conditions normales de température et de pression.

a/ Influence de la pression partielle de n-butane P_B

La pression partielle de n-butane a varié, alors que la pression partielle d'oxygène est maintenue constante à $P_O = 0,1 \text{ atm}$.

Les résultats (figure 20) montrent, d'une part, une proportionnalité entre la vitesse initiale d'oxydation du n-butane v_B ($\text{mole g}^{-1} \text{ mn}^{-1}$) et sa pression partielle P_B , du moins dans l'intervalle de pression considérée (0, 0,8 atm) et, d'autre part, une diminution de la dégradation en CO , CO_2 , pour un accroissement de la pression partielle P_B .

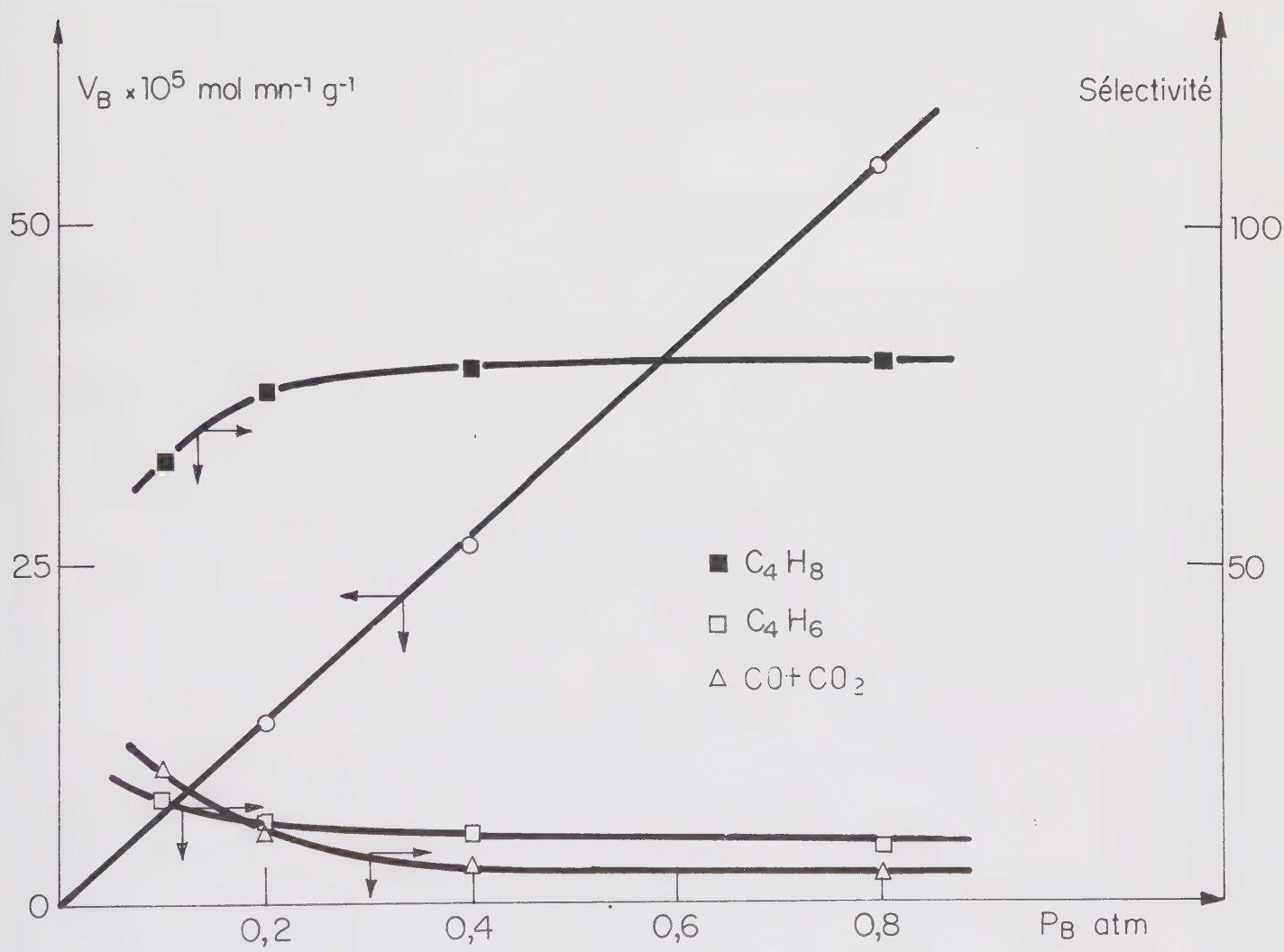


Figure 20

CINETIQUE INITIALE D'OXYDATION DU n-BUTANE
($P_0 = 0,1 \text{ atm}$)

La conversion de n-butane reste pratiquement constante avec la pression partielle P_B , elle est de l'ordre de 1,3, pour l'oxygène C_{O_2} varie de 1,8 à 7,1.

Le solide catalytique est analysé par diffraction X après chaque essai; les résultats montrent que sa composition en molybdate et en molybdite de catalyse varie de la même façon que le rapport P_O/P_B . Par suite de la mauvaise cristallisation du molybdite à la température de la réaction, l'analyse du solide catalytique ne peut être qualitative; toutefois il apparaît que la phase oxydée reste prépondérante même pour l'essai avec $P_B = 0,8$ atm.

b/ Influence de la pression partielle d'oxygène P_O

La pression partielle d'oxygène a varié, alors que la pression partielle de n-butane est maintenue constante à $P_B = 0,1$ atm.

Les résultats (figure 21 et tableau III.7.) montrent qu'à partir de $P_O = 0,015$ atm, la vitesse v_B reste pratiquement constante.

Tableau III.7.

Influence de la pression partielle d'oxygène P_O
sur la vitesse initiale d'oxydation v_B

Conditions opératoires : 500°C ; $\theta = 20 \text{ g.mn.mol}^{-1}$; $P_B = 0,1$ atm

P_O atm	C	C_{O_2}	λ^*
0,002	0,68	18,0	0,60
0,006	1,02	14,0	0,80
0,010	1,10	9,0	0,85
0,015	1,14	7,0	0,90
0,025	1,20	5	1,00
0,050	1,26	3	1,20
0,100	1,30	1,8	1,40

* λ est la stoechiométrie expérimentale de la réaction

La sélectivité en butène diminue, alors que celle en butadiène et en produits plus oxydés CO et CO₂ augmentent avec le rapport P_O/P_B .

Le catalyseur obtenu après réaction est différent suivant les conditions de pression partielle d'oxygène utilisées, en restant dans le domaine semi-quantitatif on peut dire que la phase réduite molybdite de catalyse n'apparaît nettement que pour $P_O = 0,002$ atm (0,5 phase (a), 0,5 molybdite) ; pour les autres valeurs de P_O , la phase oxydée molybdate augmente avec le rapport P_O/P_B .

C. Influence de la température de réaction sur la vitesse initiale d'oxydation

Dans le but de rester dans le domaine des faibles conversions, le temps de contact utilisé a été de 80 g.mn.mol^{-1} , les pressions partielles de réactifs sont égales à $P_O = 0,1$ atm et à $P_B = 0,1$ atm.

Les résultats (tableau III.8.) montrent que la vitesse initiale d'oxydation est multipliée par cinq par une augmentation de 100°C et que les sélectivités en butadiène et en produits dégradés CO, CO₂, augmentent alors que celle en butène diminue.

Tableau III.8.

Influence de la température
sur la vitesse initiale d'oxydation

Conditions opératoires : $\theta = 80 \text{ g.mn.mol}^{-1}$;
 $P_O = 0,1$ atm ; $P_B = 0,1$ atm

T°C	$v_B \times 10^5$	C	$S_{C_4H_8}$	$S_{C_4H_6}$	S_{CO+CO_2}	CO ₂
420	1,8	1,5	70,6	17,6	12,8	1,8
460	3,6	2,9	64,2	18,2	17,6	4,2
500	6,3	5,0	56,2	21,7	22,1	8,5
525	9,0	7,2	52,5	23,0	24,5	11,8

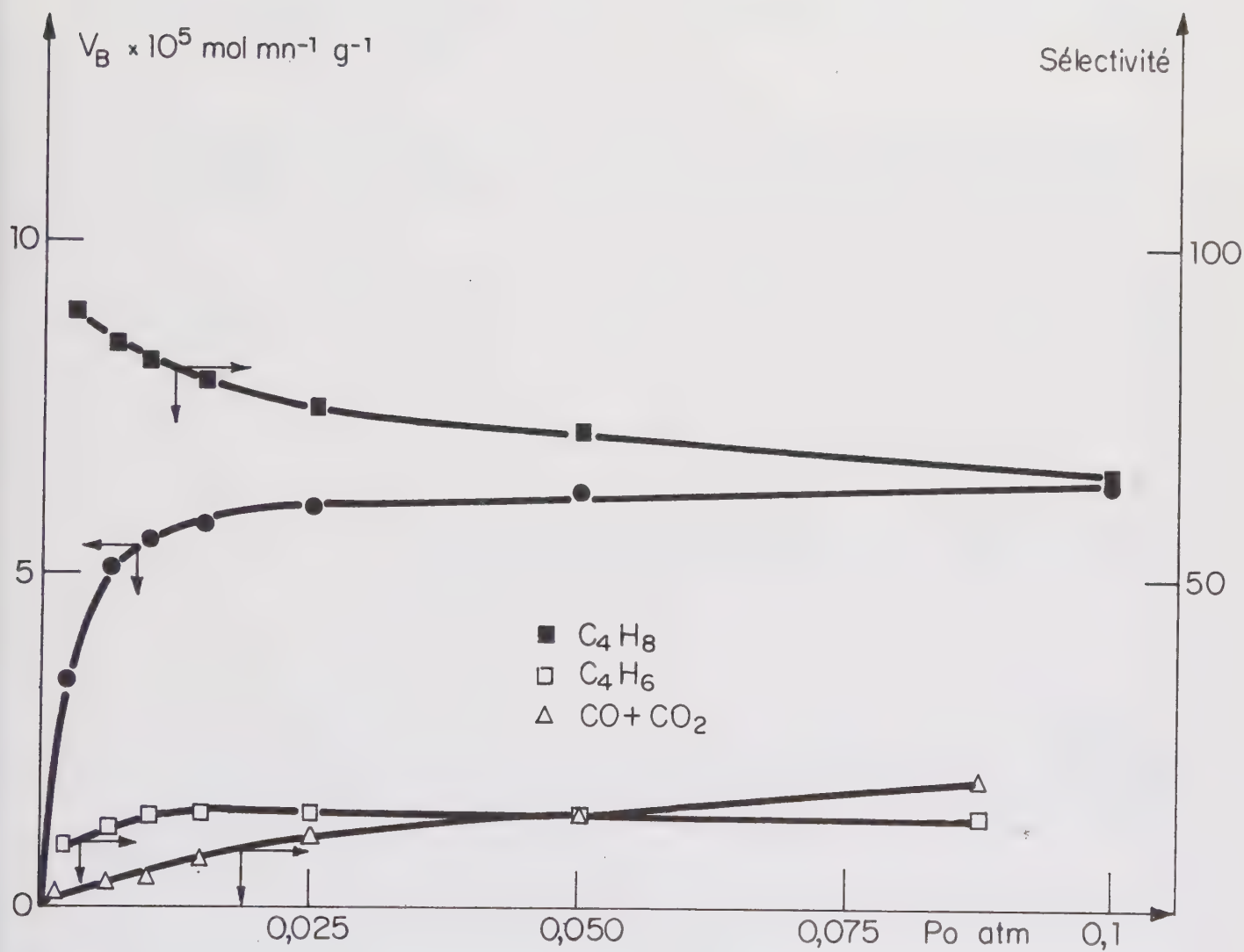


Figure 21

CINETIQUE INITIALE D'OXYDATION DU n-BUTANE
 ($P_B = 0,1 \text{ atm}$)

La sélectivité en butène diminue, alors que celle en butadiène et en produits plus oxydés CO et CO₂ augmentent avec le rapport P_0/P_B .

Le catalyseur obtenu après réaction est différent suivant les conditions de pression partielle d'oxygène utilisées, en restant dans le domaine semi-quantitatif on peut dire que la phase réduite molybdite de catalyse n'apparaît nettement que pour $P_0 = 0,002$ atm (0,5 phase (a), 0,5 molybdite) ; pour les autres valeurs de P_0 , la phase oxydée molybdate augmente avec le rapport P_0/P_B .

C. Influence de la température de réaction sur la vitesse initiale d'oxydation

Dans le but de rester dans le domaine des faibles conversions, le temps de contact utilisé a été de 80 g.mn.mol^{-1} , les pressions partielles de réactifs sont égales à $P_0 = 0,1$ atm et à $P_B = 0,1$ atm.

Les résultats (tableau III.8.) montrent que la vitesse initiale d'oxydation est multipliée par cinq par une augmentation de 100°C et que les sélectivités en butadiène et en produits dégradés CO, CO₂, augmentent alors que celle en butène diminue.

Tableau III.8.

Influence de la température
sur la vitesse initiale d'oxydation

Conditions opératoires : $\theta = 80 \text{ g.mn.mol}^{-1}$;
 $P_0 = 0,1$ atm ; $P_B = 0,1$ atm

T°C	$v_B \times 10^5$	C	$S_{C_4H_8}$	$S_{C_4H_6}$	S_{CO+CO_2}	CO ₂
420	1,8	1,5	70,6	17,6	12,8	1,8
460	3,6	2,9	64,2	18,2	17,6	4,2
500	6,3	5,0	56,2	21,7	22,1	8,5
525	9,0	7,2	52,5	23,0	24,5	11,8

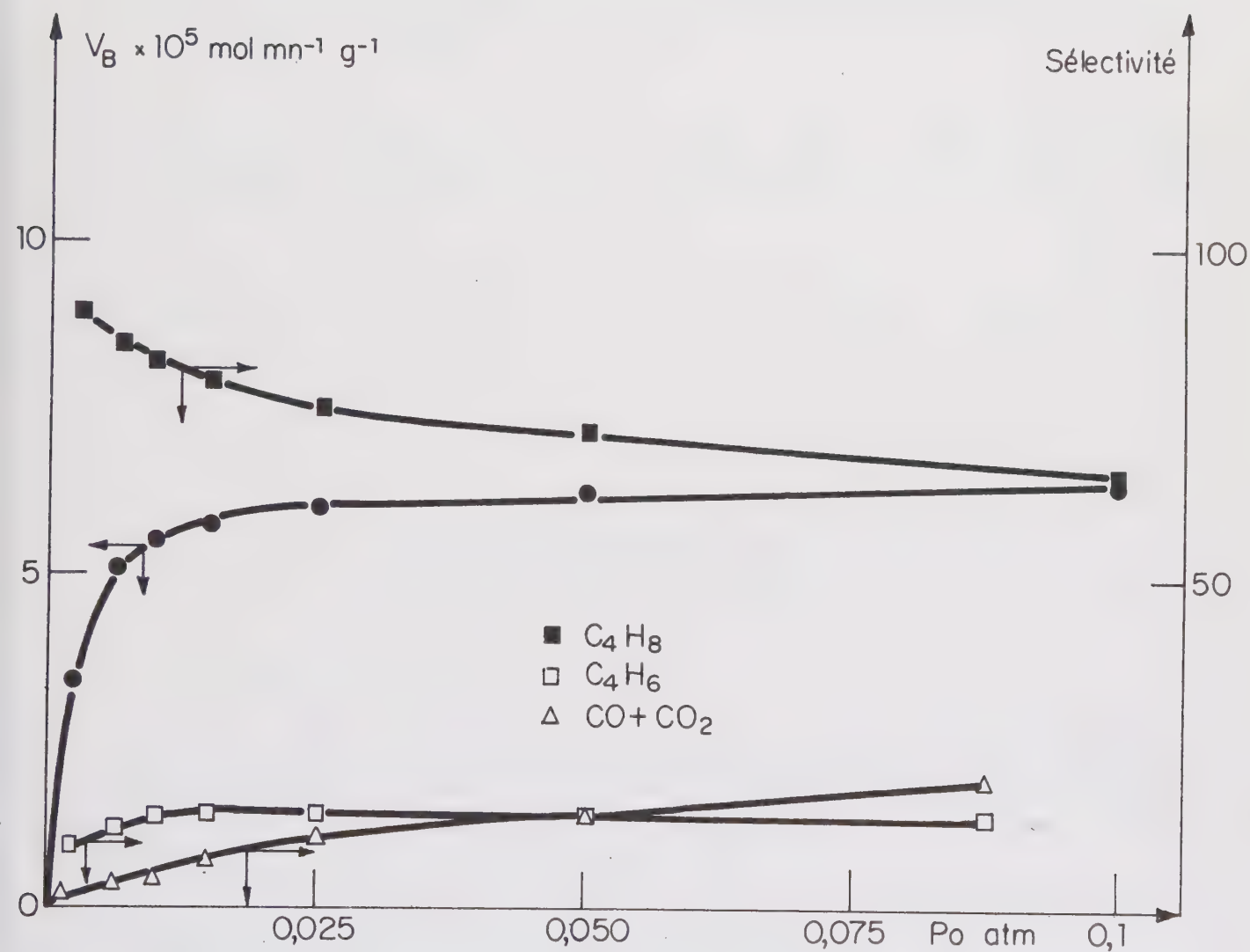


Figure 21

CINETIQUE INITIALE D'OXYDATION DU n-BUTANE
($P_B = 0,1 \text{ atm}$)

D. Exploitation des résultats

La vitesse initiale d'oxydation du n-butane varie proportionnellement à la pression partielle P_B , le n-butane intervient donc dans la réaction avec un ordre unitaire.

L'influence de P_O sur v_B est plus complexe ; en effet v_B est constante à partir de $P_O = 0,015$ atm, donc en faveur d'un ordre zéro apparent par rapport à l'oxygène, alors que pour $P_O \leq 0,006$ atm l'évolution de v_B peut s'interpréter avec un ordre unitaire apparent par rapport à l'oxygène.

L'application de la loi d'Arrhénius aux résultats (tableau III.8.) permet de calculer l'énergie d'activation apparente de la réaction dans un domaine cinétique où l'ordre de réaction par rapport à l'oxygène est voisin de zéro.

$$E = 16,5 \text{ kcal. mol}^{-1} \quad (\text{figure 22})$$

III.33. Cinétique initiale de l'oxydation des produits de la réaction (butène et butadiène)

A. Conditions opératoires

Les conditions opératoires sont semblables à celles utilisées dans la cinétique initiale d'oxydation du n-butane. Cependant le temps de contact a varié suivant le cas : $13,3 \text{ g.mn.mol}^{-1}$ pour l'oxydation du butène 1 ; $23,3 \text{ g.mn.mol}^{-1}$ pour l'oxydation du butadiène et des butènes-2 ; C représente la conversion en butène, isomérisation comprise.

B. Cinétique initiale d'oxydation des butènes

a/ Oxydation du butène-1

1. Influence de la pression partielle de butène-1 P_{B1}

La pression partielle de butène-1 a varié alors que la pression partielle d'oxygène est maintenue constante à $P_O = 0,1$ atm.

Les résultats (tableau III.9.) montrent que les vitesses d'isomérisation (v_S) et d'oxydation (v_{B_1}) voisines pour de faibles pressions partielles de butène-1, deviennent très différentes pour des P_{B_1} élevées ; en effet, l'isomérisation en butène-2 est très peu influencée par l'augmentation de P_{B_1} .

Tableau III.9.

Influence de la pression partielle de butène-1
sur la vitesse initiale d'oxydation v_{B_1}

Conditions opératoires : $P_0 = 0,1 \text{ atm}$; $T = 500^\circ\text{C}$

$P_{B_1} \text{ atm}$	$v_S \times 10^5$	$v_{B_1} \times 10^5$	C	C_{O_2}	λ
0,1	18,1	22,8	5,4	4,1	1,3
0,2	27,6	41,2	4,8	5,8	1,00
0,4	28,3	79,4	4,8	10,0	0,9
0,8	25,0	112,2	4,6	12,4	0,80

La vitesse initiale d'oxydation du butène-1 (figure 23) est proportionnelle à la pression partielle de butène-1 jusqu'à $P_{B_1} = 0,3 \text{ atm}$, puis la vitesse d'oxydation a une croissance plus lente.

La sélectivité en butadiène augmente avec P_{B_1} , alors que celle en produits dégradés diminue.

Le catalyseur initialement phase (a) se transforme en phase réduite molybdite avec l'augmentation de pression partielle de butène 1, approximativement d'après le spectre de diffraction X pour $P_{B_1} = 0,8 \text{ atm}$ le solide catalytique est constitué de 0,5 molybdate de cobalt (a) et de 0,5 molybdite de catalyse.

2. Influence de la pression partielle d'oxygène P_0

La pression partielle d'oxygène P_0 a varié, la pression partielle de butène-1 étant maintenue constante $P_{B_1} = 0,1 \text{ atm}$.

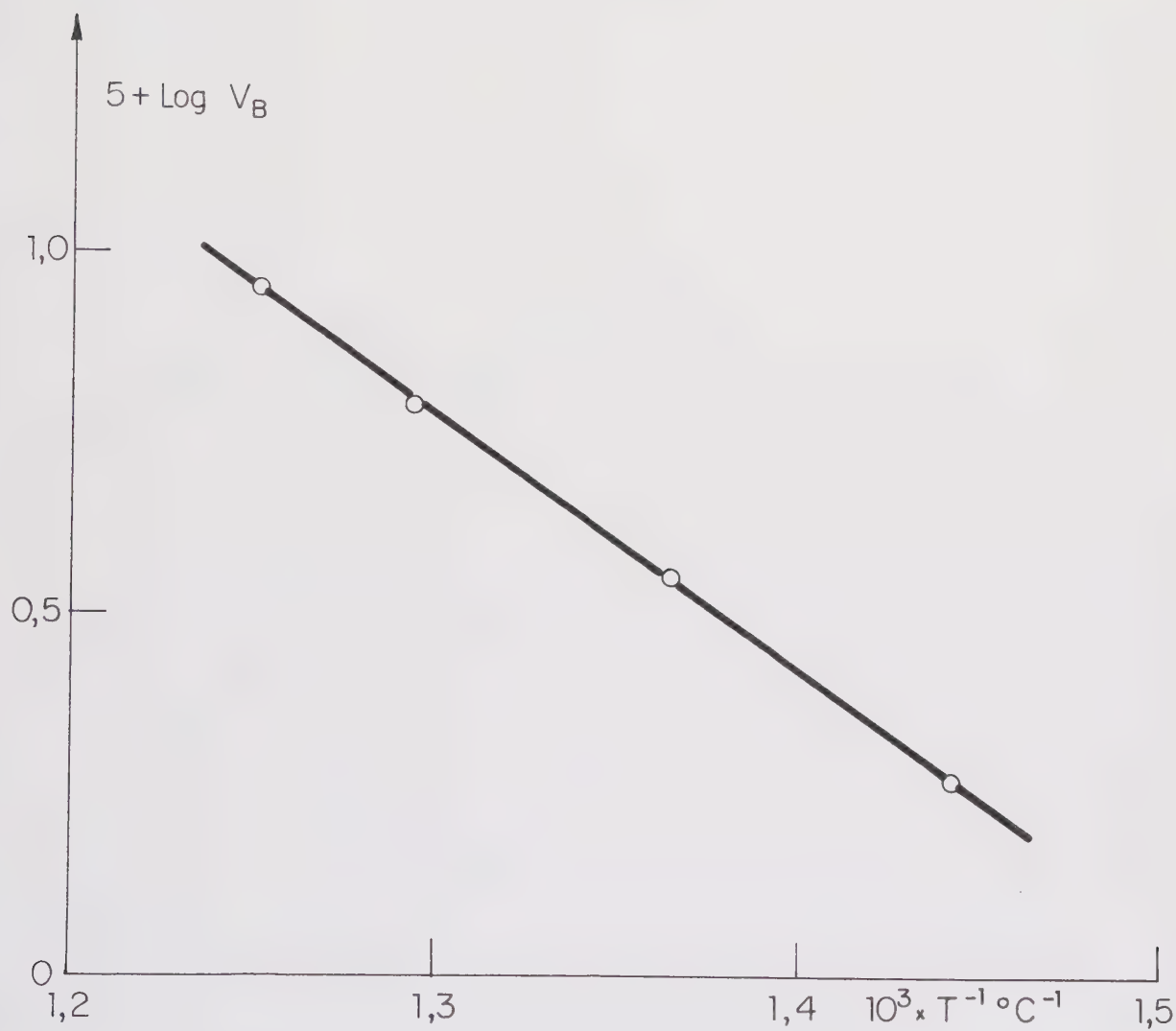


Figure 22

DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION

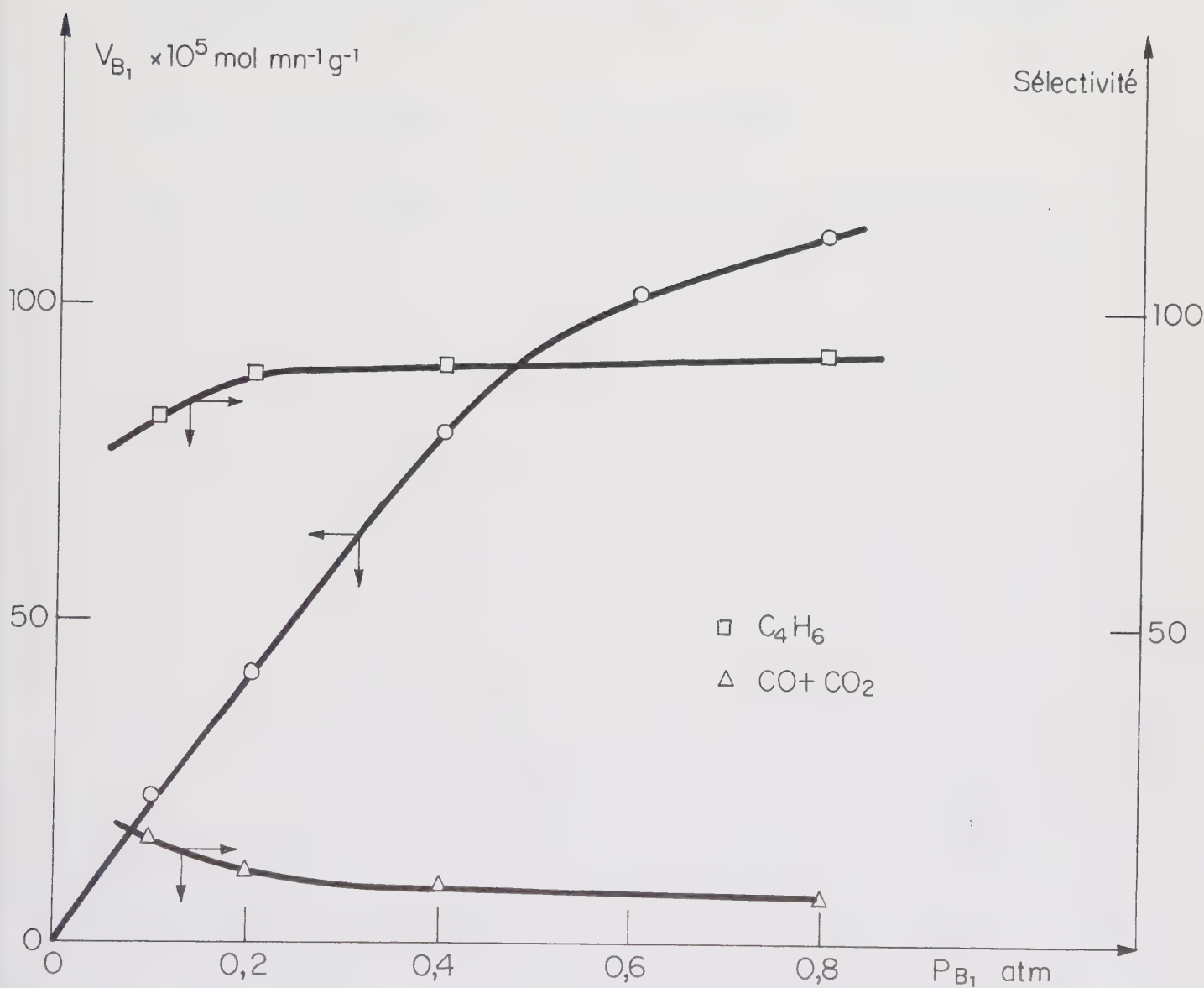


Figure 23

CINETIQUE INITIALE D'OXYDATION DU BUTENE.1
 ($P_0 = 0,1 \text{ atm}$)

Les résultats (tableau III.10., figure 24) montrent que dans l'intervalle de variation choisi pour P_0 , la vitesse d'isomérisation en butène-2 est pratiquement constante, alors que la vitesse initiale v_{B1} d'oxydation augmente nettement jusqu'à $P_0 = 0,05$ atm, ensuite sa croissance est plus lente.

La sélectivité en butadiène augmente quand P_0 diminue, celle en produits dégradés CO , CO_2 , a une variation opposée.

Le catalyseur subit une évolution qui est fonction de P_0 , en effet pour P_0 faible la phase réduite apparaît nettement, pour $P_0 > 0,05$ atm la phase (a) reste prépondérante.

Tableau III.10.

Influence de la pression partielle d'oxygène
sur la vitesse initiale d'oxydation du butène-1 v_{B1}

Conditions opératoires : $P_{B1} = 0,1$ atm ; $T = 500^\circ C$

P_0 atm	$v_S \times 10^5$	$v_{B1} \times 10^5$	C	C_{O_2}	λ
0,005	19,3	11,5	4,1	20,6	0,68
0,010	21,7	15,7	4,9	14,9	0,70
0,025	24,0	19,5	5,8	9,2	0,88
0,050	21,0	21,7	5,7	6,5	1,10
0,100	18,0	22,8	5,4	4,1	1,30

b/ Oxydation du butène-2 trans

L'influence de la pression partielle d'oxygène sur la vitesse initiale d'oxydation du butène-2 trans (v_{B2t}) a montré (tableau III.11.), pour une pression partielle de butène-2 trans P_{B2t} égale à 0,1 atm, que v_{B2t} est supérieure à la vitesse initiale d'isomérisation en butène-2 cis et butène-1, que la sélectivité en butadiène reste très élevée et qu'à partir de $P_0 = 0,05$ atm, v_{B2t} varie peu.

Tableau III.11.

Influence de la pression partielle d'oxygène sur la vitesse initiale d'oxydation du butène-2 trans $v_{B_{2t}}$

Conditions opératoires : $P_{B_{2t}} = 0,1 \text{ atm}$; $T = 500^\circ\text{C}$

$P_0 \text{ atm}$	$v_S \times 10^5$	$v_{B_{2t}} \times 10^5$	$S_{C_4H_6}$	S_{CO+CO_2}	C	CO_2	λ
0,025	12,9	20,0	97,0	3,0	7,7	12,1	0,65
0,050	15,0	26,6	93,5	6,5	9,7	10,2	0,82
0,100	13,5	27,7	93,0	7,0	9,6	5,5	0,85

c/ Oxydation du butène-2 cis

Comme dans le cas précédent, seule l'influence de la pression partielle d'oxygène est examinée, en maintenant constante la pression partielle de butène-2 cis $P_{B_{2c}}$ à 0,1 atm. L'évolution des vitesses initiales (tableau III.12.) d'oxydation et d'isomérisation est semblable à celle observée pour le butène-2 trans, l'isomérisation étant légèrement plus importante.

Tableau III.12.

Influence de la pression partielle d'oxygène P_0 sur la vitesse initiale d'oxydation du butène-2 cis $v_{B_{2c}}$

Conditions opératoires : $P_{B_{2c}} = 0,1 \text{ atm}$; $T = 500^\circ\text{C}$

$P_0 \text{ atm}$	$v_S \times 10^5$	$v_{B_{2c}} \times 10^5$	$S_{C_4H_6}$	S_{CO+CO_2}	C	CO_2	λ
0,025	18,5	17,8	96,5	3,5	8,5	11,3	0,68
0,050	19,5	22,0	95,0	5,0	9,7	7,8	0,77
0,100	23,6	23,6	94,5	5,5	11,0	4,2	0,80

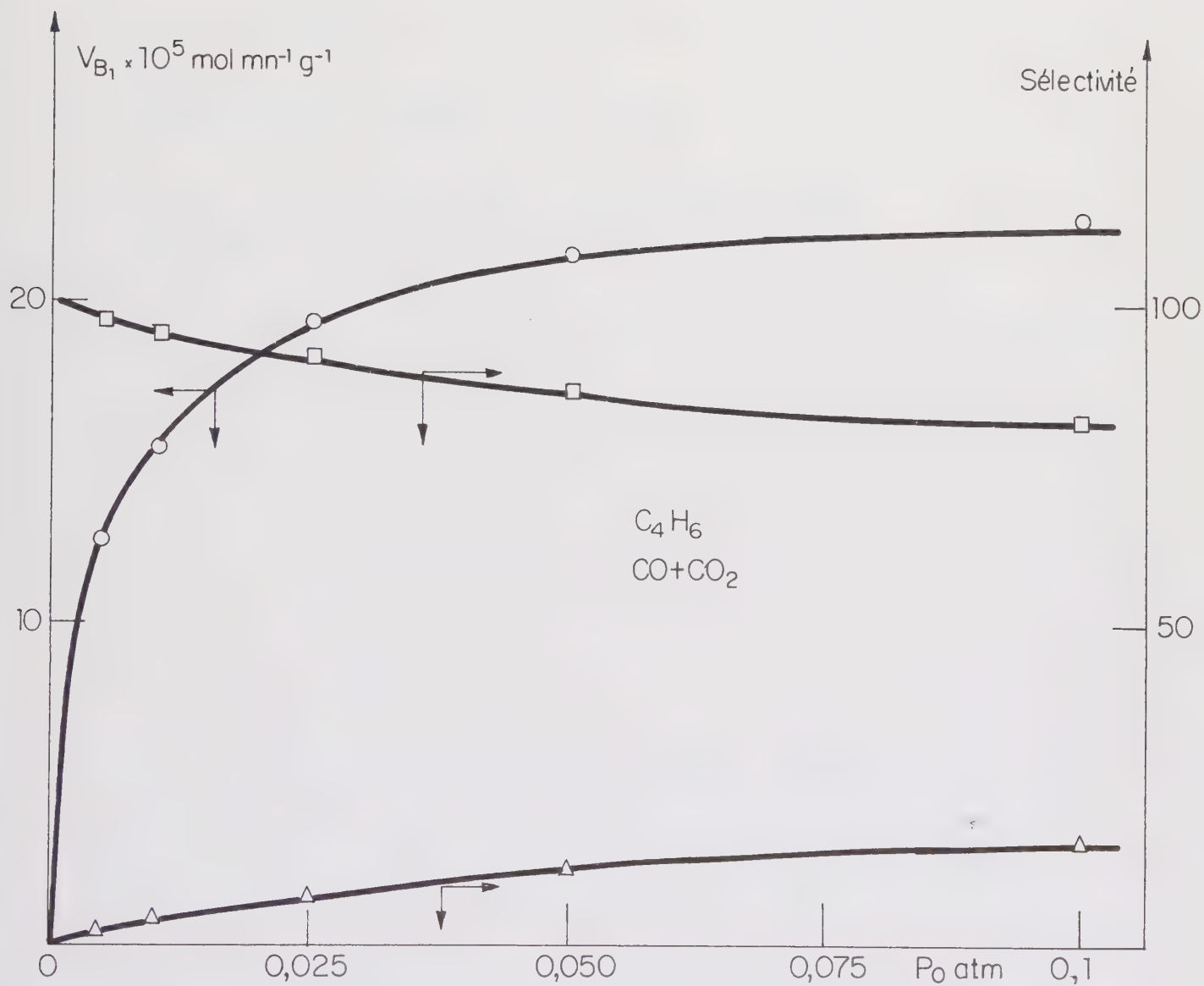


Figure 24

CINETIQUE INITIALE D'OXYDATION DU BUTENE-1
($P_{B_1} = 0,1 \text{ atm}$)

C. Cinétique initiale d'oxydation du butadiène-1,3

a/ Influence de la pression partielle de butadiène P_{B_3}

La pression partielle de butadiène a varié, la pression partielle d'oxygène P_0 étant maintenue constante à 0,1 atm.

La vitesse initiale d'oxydation du butadiène v_{B_3} ne tient compte que des produits dégradés CO et CO₂, les autres produits (aldéhydes, acides) n'ont pu être dosés.

La vitesse initiale d'oxydation v_{B_3} augmente proportionnellement avec la pression partielle de butadiène (tableau III.13., figure 25) dans l'intervalle de pression considéré.

Tableau III.13.

Influence de la pression partielle de butadiène P_{B_3}
sur la vitesse initiale d'oxydation v_{B_3}

Conditions opératoires : $P_0 = 0,1$ atm ; $T = 500^\circ\text{C}$

P_{B_3} atm	$v_{B_3} \times 10^5$	C	CO ₂	λ
0,1	6,6	1,5	6,9	4,6
0,2	13,5	1,6	14,0	4,6
0,4	26,2	1,45	26,0	4,3

b/ Influence de la pression partielle d'oxygène P_0

La pression partielle de butadiène P_{B_3} étant maintenue constante à 0,1 atm, la pression partielle d'oxygène a variée. La vitesse initiale d'oxydation du butadiène v_{B_3} , calculée comme précédemment, augmente avec la pression partielle d'oxygène P_0 (tableau III.14.).

Tableau III.14.

Influence de la pression partielle d'oxygène P_0
sur la vitesse initiale d'oxydation v_{B_3}

Conditions opératoires : $P_{B_3} = 0,1 \text{ atm}$; $T = 500^\circ\text{C}$

$P_0 \text{ atm}$	$v_{B_3} \times 10^5$	C	C_{O_2}	λ
0,025	3,4	0,85	14,3	4,0
0,050	4,5	1,00	10,5	5,0
0,100	5,8	1,20	6,5	5,3

Le catalyseur évolue en fonction du rapport P_0/P_{B_3} entre la phase oxydée molybdate de cobalt (a) et la phase réduite molybdite de catalyse. $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, CoO .

III.34. Cinétique courante de l'oxydation du n-butane

A. Conditions opératoires

Cette étude a été menée dans le même réacteur que précédemment avec le même catalyseur molybdate de cobalt (a) ; la quantité de catalyseur utilisée, plus importante : 5 g, permet à débits variables de réactifs d'obtenir des temps de contact θ ($\text{g.mn}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), tels que la conversion de n-butane varie de façon sensible. La pression partielle de n-butane est de 0,1 atm, celle d'oxygène varie selon le cas étudié de 0,025 à 0,1 atm ; pour toute cette étude la température de réaction a été maintenue égale à 500°C .

B. Evolution de la réaction en fonction du temps de contact à $P_B = 0,1 \text{ atm}$ P_0 variable

Pour chaque pression partielle d'oxygène $P_0 = 0,025, 0,05, 0,100, 0,125 \text{ atm}$, le temps de contact a varié jusqu'à ce que la conversion du n-butane ait atteint une valeur stationnaire.

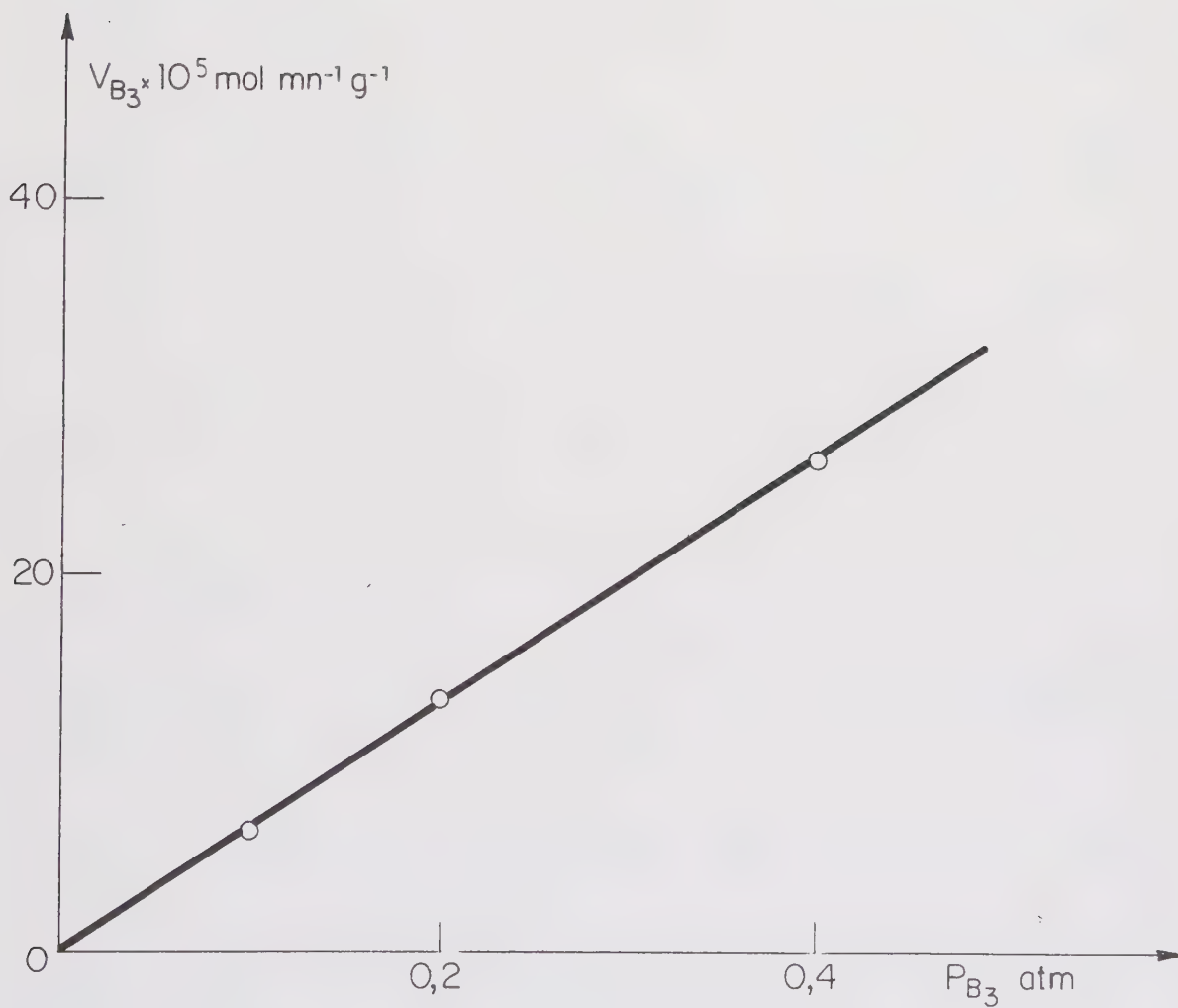


Figure 25

CINETIQUE INITIALE D'OXYDATION DU BUTADIENE
($P_0 = 0,1 \text{ atm}$)

Les résultats rassemblés dans le tableau suivant (III.15.) montrent que :

- La conversion de n-butane C (figure 26) est liée formellement à la pression partielle d'oxygène ; en effet, d'une part, C reste à peu près constant dès que C_{O_2} est voisin de 100 et, d'autre part, la valeur maximale de C dépend de la pression partielle initiale d'oxygène.
- La sélectivité en produits dégradés CO et CO_2 augmente avec le rapport P_O/P_B initial pour un même temps de contact : $\theta = 300 \text{ g.mn}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
 $S_{CO+CO_2} = 20,1 - 27,7, 37,0$; respectivement pour $P_O = 0,025 - 0,05, 0,100 \text{ atm}$.
- La pression partielle d'oxygène dans l'effluent (figure 27) décroît linéairement avec le temps de contact.
- Le catalyseur évolue d'une manière identique à celle décrite dans le premier chapitre : la fraction réduite du catalyseur $Co_2Mo_3O_8$, CoO augmente lorsque le rapport $P_O/P_{\text{hydrocarbures}}$ diminue (tableau III.16.).

C. Evolution de la réaction avec le temps de contact pour $P_B = 0,1 \text{ atm}$
 $P_O = 0,1 \text{ atm}$

L'évolution (figure 28) de la conversion du butane C et des rendements en produits (butène, butadiène, CO, CO_2), R_i fait apparaître, en plus des considérations précédentes, une image consécutive de la réaction comportant tous les produits à l'instant initial.

La courbe conversion théorique (C_{TH}) tracée (figure 28) sera explicitée plus loin.

L'état d'oxydo-réduction évolue le long du catalytique en relation directe avec la pression partielle des réactifs et des produits ; le calcul (tableau III.16.) à partir des diagrammes de diffraction X, montre qu'effectivement pour un temps global de $1800 \text{ g.mn}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ le catalyseur change de l'entrée (molybdate de cobalt) à la sortie (molybdite de catalyse). D'ailleurs le changement de couleur du violet au noir aurait presque suffi pour apprécier l'évolution de l'état d'oxydation du catalyseur (figure 3).

Tableau III.15.

Evolution de la réaction
en fonction du temps de contact

Conditions opératoires : $T = 500^{\circ}\text{C}$; $P_B = 0,1 \text{ atm}$; $P_0 = \text{variable}$

$\theta \text{ g.mn}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	C	$S_{C_4H_8}$	$S_{C_4H_6}$	S_{CO+CO_2}	C_{O_2}	λ
$P_0 = 0,025 \text{ atm}$						
100	4,1	65,0	22,0	13,0	20,0	1,1
150	6,3	55,5	28,7	14,8	47,8	1,7
200	10,5	46,0	33,3	18,9	74,5	1,8
300	12,2	41,5	38,4	20,1	85,0	1,8
$P_0 = 0,050 \text{ atm}$						
100	4,6	60,0	26,0	17,0	13,0	1,4
300	12,2	37,5	32,0	27,7	51,0	2,3
450	16,5	32,6	35,2	29,0	70,0	2,4
600	19,7	26,3	35,5	34,0	98,0	2,5
$P_0 = 0,100 \text{ atm}$						
100	5,0	56,0	22,0	22,0	9	1,8
150	7,0	48,0	24,0	28,0	14	2,0
300	12,6	36,0	27,0	37,0	31	2,5
600	21,2	23,4	31,4	42,7	60	2,8
900	27,4	18,0	31,9	47,6	83	3,0
1200	28,5	14,9	28,1	54,5	96	3,3
1800	29,4	12,5	25,6	58,3	100	3,4
$P_0 = 0,125 \text{ atm}$						
100	5,1	55,0	22,0	23,0	8	2,0
900	29,0	15,0	31,0	50,0	80	3,4
1200	33,5	13,5	29,0	53,5	94	3,6

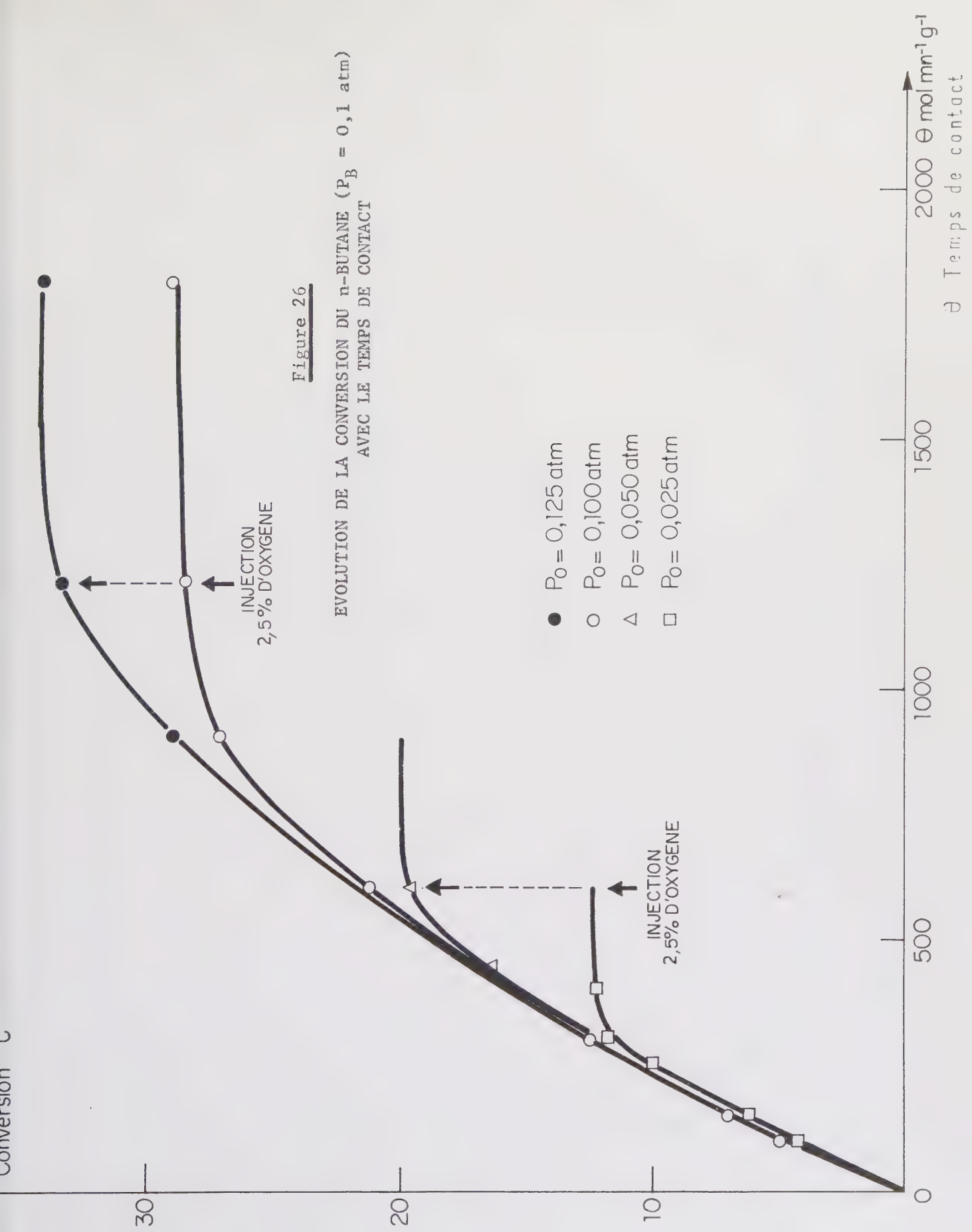
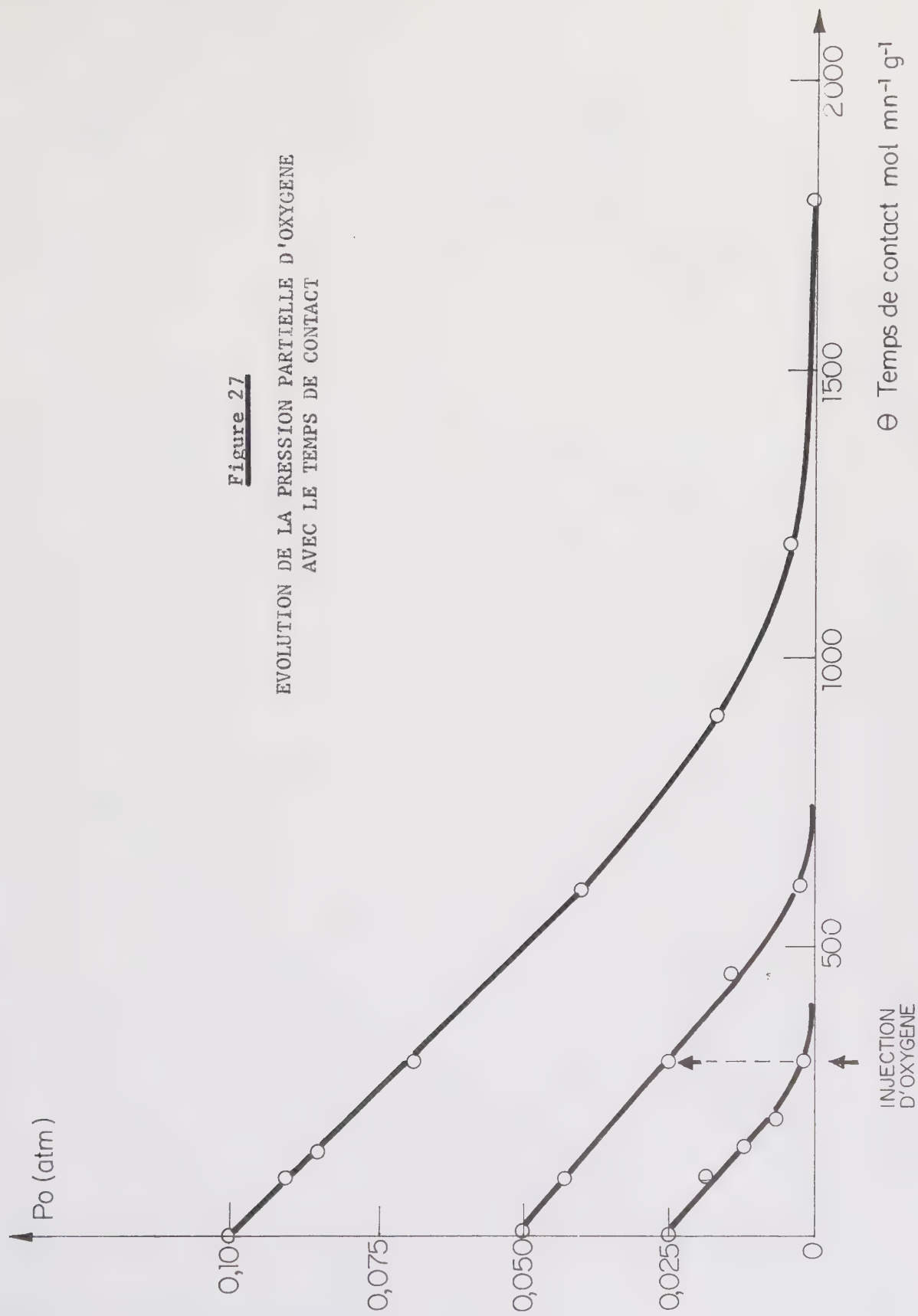


Figure 27

EVOLUTION DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE
AVEC LE TEMPS DE CONTACT



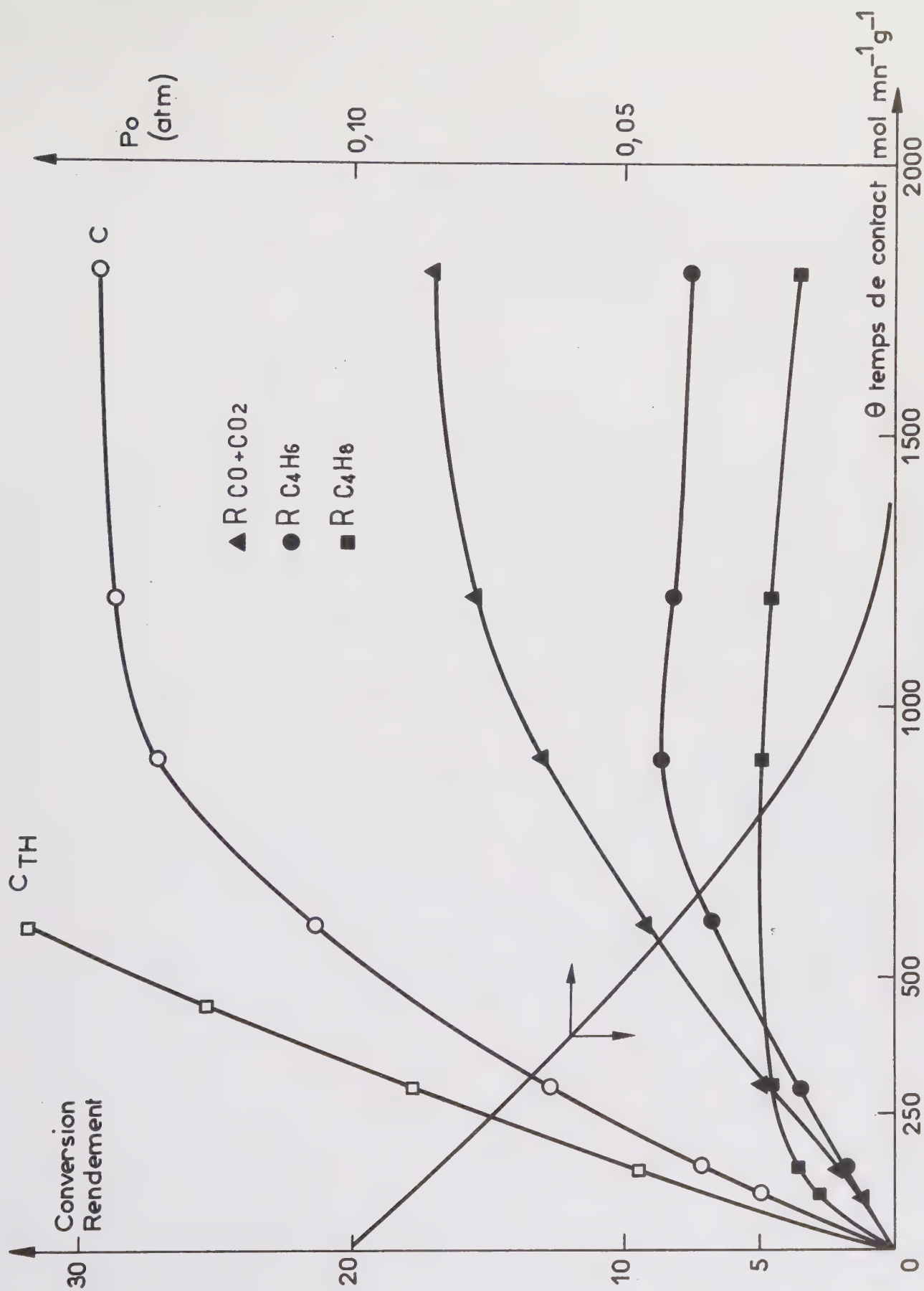


Figure 28

EVOLUTION DE LA REACTION D'OXYDATION DU n BUTANE
AVEC LE TEMPS DE CONTACT POUR $P_o = 0,1$ atm

Tableau III.16.

Evolution du catalyseur

Conditions opératoires : $T = 500^{\circ}\text{C}$;
 $P_0 = 0,1 \text{ atm}$; $P_B = 0,1 \text{ atm}$

Position du catalyseur	Couleur	Spectre de diffraction X
début	violet	CoMoO_4 (a)
1/3	bleu	CoMoO_4 (a) + ϵ molybdite
2/3	gris	0,6 CoMoO_4 (a) + 0,4 molybdite
fin	noir	molybdite

D. Influence sur la réaction de l'introduction d'oxygène en un point du lit catalytique

Dans le but de maintenir un rapport P_0/P_B initial faible, pour préserver une grande sélectivité en produits utiles (butènes, butadiène), un réacteur permettant l'introduction d'oxygène en un point donné du lit catalytique a été réalisé. L'apport d'oxygène (figures 26, 27) au catalyseur a lieu en un point où la réaction a atteint sa conversion maximale pour un rapport P_0/P_B initial donné.

Les résultats (tableau III.17.) font apparaître essentiellement l'identité des performances obtenues pour un même P_0/P_B global entre l'introduction normale d'oxygène et celle citée ci-dessus ; l'oxygène supplémentaire permet seulement de passer d'une courbe d'évolution à l'autre (figures 26, 27).

Tableau III.17.

Influence de l'introduction d'oxygène
dans le lit catalytique

θ	θ_I^*	$\frac{P_O}{P_B}$	$\left(\frac{P_O}{P_B}\right)_i$	C	$S_{C_4H_8}$	$S_{C_4H_6}$	S_{CO+CO_2}	C_{O_2}	$C_{O_2 I}^*$
600	300	0,50	0,25	19,9	27,0	36,0	35,0	99	98
600	-	-	0,50	19,7	26,3	35,5	34,0	98	-
1200	900	1,25	1,00	33,0	14,0	29,5	52,0	96	94
1200	-	-	1,25	33,5	13,5	29,0	53,5	96	-

* θ_I et $C_{O_2 I}$ sont respectivement le temps de contact et la conversion d'oxygène avant l'introduction de l'oxygène supplémentaire

E. Exploitation qualitative de la cinétique courante de la réaction

L'ordre de réaction par rapport au n-butane ne peut être déduit des courbes d'évolution de la conversion (figures 26, 28) avec le temps de contact (dégénérescence d'ordre). Par contre la décroissance proportionnelle de la pression partielle d'oxygène avec le temps de contact (figure 27), l'influence de l'introduction supplémentaire d'oxygène et l'évolution de la conversion du n-butane dans diverses conditions de pressions partielles initiales d'oxygène (figure 26) s'exploitent facilement en invoquant un ordre apparent zéro par rapport à l'oxygène.

III.35. Conclusion

L'étude cinétique de la réaction d'oxydation du n-butane en présence de molybdate de cobalt a contribué à l'élaboration du mécanisme réactionnel en montrant :

- qu'en cinétique initiale d'oxydation du n-butane, la réaction s'effectue avec un ordre unitaire par rapport au n-butane et, est indépendante de la pression partielle d'oxygène à partir de $P_O = 0,015$ atm
- qu'en cinétique initiale d'oxydation des produits butènes et butadiène, la réaction s'effectue avec un ordre unitaire par rapport aux hydrocarbures (butènes, butadiène) et, seulement dans le cas des butènes, est indépendante de la pression partielle d'oxygène à partir de $P_O = 0,05$ atm
- qu'en cinétique courante, la réaction s'effectue avec un ordre apparent nul par rapport à l'oxygène

et que le catalyseur évolue avec la composition de l'atmosphère réactionnelle ou plus précisément avec le rapport $P_O/P_{\text{hydrocarbures}}$.

CHAPITRE IV

INTERPRETATION

De tous les résultats présentés lors des chapitres précédents, il ressort trois faits essentiels sur lesquels nous pouvons bâtir notre interprétation :

1. Le solide catalytique est constitué d'un couple de catalyseurs molybdate de cobalt (a) et molybdite de catalyse $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8.\text{CoO}$ dont les proportions respectives varient avec la composition de l'atmosphère réactionnelle (Po/P_{hydrocarbures}).
2. La réaction du n-butane avec le catalyseur oxydé (molybdate de cobalt) conduit à la formation du catalyseur réduit (molybdite de catalyse) avec une vitesse initiale qui varie proportionnellement à la pression partielle de n-butane. De même l'oxygène réagit avec le catalyseur réduit selon une cinétique initiale d'ordre unitaire.
3. La réaction du n-butane avec le catalyseur oxydé conduit à la formation de butène, butadiène et de produits dégradés CO, CO₂ par l'intermédiaire de l'oxygène fourni par le catalyseur.

IV.1. INTERPRETATION : CINETIQUE INITIALE

Un mécanisme d'oxydo-réduction superficiel maintes fois signalés par d'autres auteurs (17) paraît donc pouvoir être invoqué pour interpréter nos résultats. Les deux étapes de ce mécanisme écrites en cinétique initiale :



permettent d'exprimer les équations de vitesse :

$$V_B = K_B P_B F_O \quad (\text{III})$$

$$V_O = K_O P_O F_R \quad (\text{IV})$$

P_B et P_O représentent les pressions partielles des réactifs, K_B et K_O sont les constantes de vitesse déterminées en cinétique initiale gaz-solide, enfin F_O et F_R représentent les fractions oxydées et réduites du catalyseur, autrement dit $F_O = [\text{CoMoO}_4]$ et $F_R = [\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8.\text{CoO}]$.

En régime stationnaire, en admettant que les deux étapes (I) et (II) interviennent avec les vitesses (III) et (IV), nous pouvons écrire l'équation de vitesse initiale régissant la réaction d'oxydation catalytique du n-butane.

$$\text{vitesse initiale de la réaction catalytique} = V_B = \frac{V_O}{\lambda} \quad (\text{V})$$

où λ représente la stoechiométrie expérimentale de la réaction.

De l'équation (V) se déduit le rapport des fractions oxydées et réduites du solide catalytique :

$$\frac{F_O}{F_R} = \frac{K_O P_O}{\lambda K_B P_B} \quad (\text{VI})$$

et sachant que le catalyseur est constitué presque uniquement de molybdate de cobalt et molybdite de catalyse ; l'expression de vitesse initiale s'écrit :

$$V_B = \frac{K_B P_B K_O P_O}{\lambda K_B P_B + K_O P_O} \quad (\text{VII})$$

A l'aide d'expressions semblables faisant intervenir non plus les constantes de vitesse des réactions gaz-solide (K_B et K_O), mais celles de la réaction catalytique (k_B et k_O), les résultats obtenus en cinétique

initiale d'oxydation de n-butane et d'oxydation des produits (butène et butadiène) peuvent être exploités.

La vitesse initiale d'oxydation du n-butane étant proportionnelle à P_B (figure 20), ce qui est en faveur d'un rapport $k_O P_O / k_B P_B$ grand, la valeur de la constante de vitesse k_B s'obtient facilement par le calcul de la pente de la droite $v_B = f(P_B)$:

$$k_B = 6,8 \times 10^{-4} \text{ mol.mn}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

L'influence de la pression partielle d'oxygène P_O (figure 21) plus complexe, il apparaît donc nécessaire de faire subir à l'équation (VII) écrite en cinétique initiale d'oxydation du n-butane, une transformation mathématique qui facilitera le calcul de k_O :

$$\frac{1}{v_B} = \frac{1}{k_B P_B} + \frac{\lambda}{k_O P_O} \quad (\text{VIII})$$

L'exploitation des résultats à l'aide de l'équation (VIII) fournit une droite ce qui, d'une part, confirme la validité de l'expression et d'autre part permet le calcul de k_O et de k_B après estimation d'une valeur moyenne de la stoechiométrie expérimentale de λ égale à 1 (figure 29) :

$$k_B = 6,6 \times 10^{-4} \text{ mol.mn}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

$$k_O = 360 \times 10^{-4} \text{ mol.mn}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

et le rapport

$\frac{k_O}{k_B} = 54,5$

De cette valeur du rapport k_O/k_B , nous pouvons déduire que le catalyseur doit être plus oxydé que réduit même pour des rapports P_O/P_B faibles ; cette déduction est tout à fait cohérente avec la composition du catalyseur.

De plus la valeur élevée de ce rapport confirme la validité du premier calcul de k_B .

Les résultats obtenus (influence des pressions partielles de butène, butadiène, oxygène et évolution du catalyseur avec l'atmosphère réactionnelle) en cinétique initiale d'oxydation des produits de la réaction permettent d'appliquer les équations précédentes, reliant leur vitesse

d'oxydation respective à leur pression partielle et à celle de l'oxygène :

. pour le butène-1 (figures 23 et 24) une équation semblable à (VIII) nous permet d'obtenir les constantes de vitesse k_0 et k_{B_1} à partir de l'évolution de la vitesse d'oxydation v_{B_1} avec P_{B_1} et P_0 .

Ainsi de $v_{B_1} = f(P_{B_1})$ avec $\lambda = 1,0$ (figure 30) on déduit :

$$\begin{aligned} k_{B_1} &= 23,9 \times 10^{-4} \text{ mol.mn}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ atm}^{-1} \\ k_0 &= 370 \times 10^{-4} \text{ mol.mn}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ atm}^{-1} \end{aligned}$$

de $v_{B_1} = f(P_0)$ avec $\lambda = 0,9$ (figure 31) on déduit :

$$\begin{aligned} k_{B_1} &= 24,4 \times 10^{-4} \text{ mol.mn}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ atm}^{-1} \\ k_0 &= 380 \times 10^{-4} \text{ mol.mn}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ atm}^{-1} \end{aligned}$$

Après avoir remarqué la cohérence parfaite des valeurs trouvées, nous pouvons déduire le rapport des constantes de vitesse de l'étape d'oxydation et de celle de réduction :

$$\boxed{\frac{k_0}{k_{B_1}} = 15,5}$$

. pour les butènes-2, à partir de l'évolution de la vitesse d'oxydation du butène-2 trans ou du butène-2 cis ($v_{B_{2t}}$, $v_{B_{2c}}$) avec la pression partielle d'oxygène P_0 (tableaux III.11 et III.12) qui montre un ordre zéro apparent par rapport à l'oxygène dès que $P_0 = 0,05 \text{ atm}$; les constantes de vitesse $k_{B_{2t}}$ et $k_{B_{2c}}$ peuvent être calculées :

$$\begin{aligned} k_{B_{2t}} &= 28 \times 10^{-4} \text{ mol.mn}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ atm}^{-1} \\ k_{B_{2c}} &= 24 \times 10^{-4} \text{ mol.mn}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ atm}^{-1} \end{aligned}$$

. pour le butadiène-1,3, l'exploitation des résultats selon les expressions précédentes permet le calcul des constantes de vitesse k_{B_3} et k_0 ;

ainsi à partir de $v_{B_3} = f(P_{B_3})$ (figure 25) :

$$k_{B_3} = 6,8 \times 10^{-4} \text{ mol.mn}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

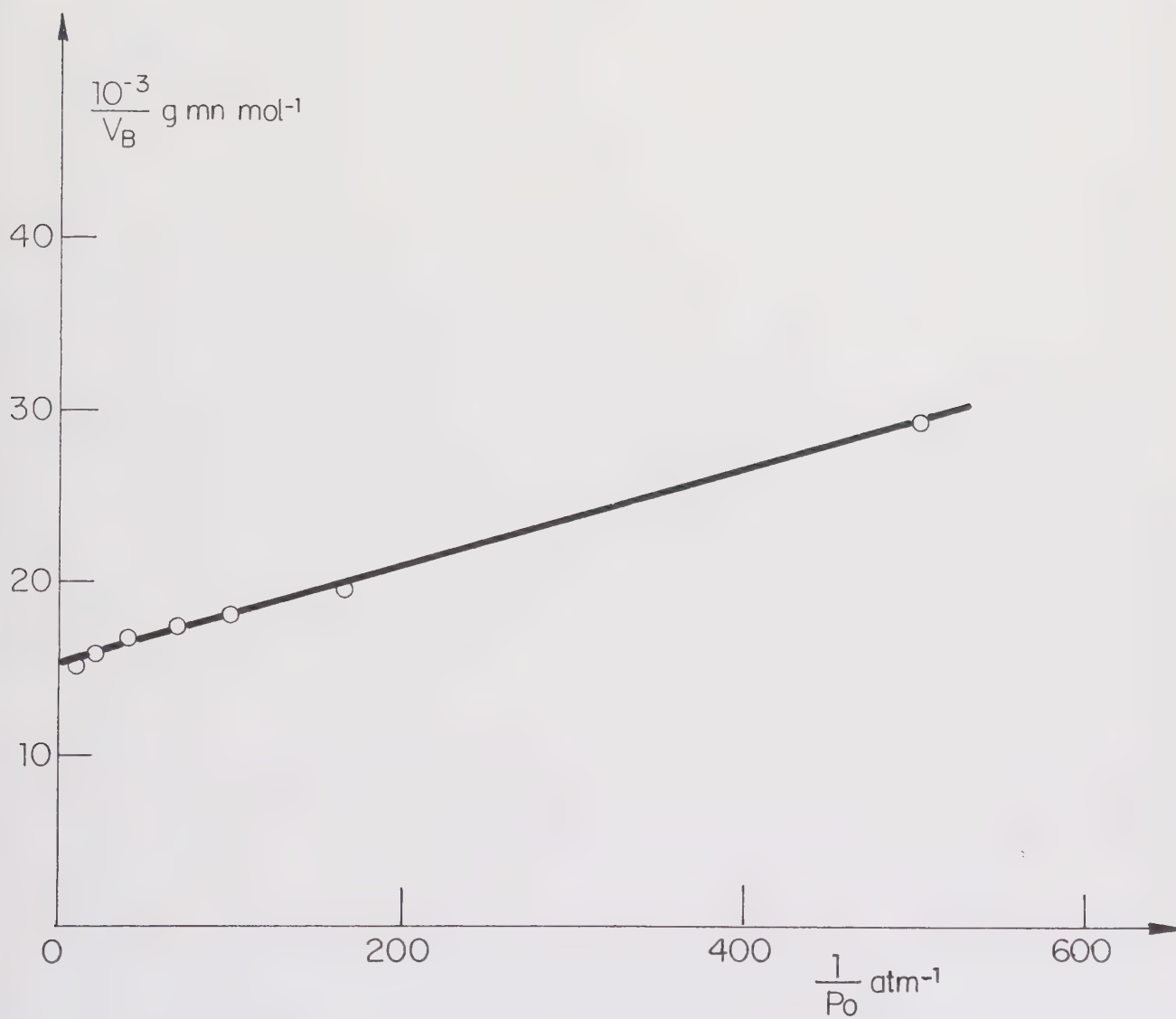


Figure 29

EXPLOITATION DE LA CINETIQUE INITIALE D'OXYDATION
DU n-BUTANE (P_0)

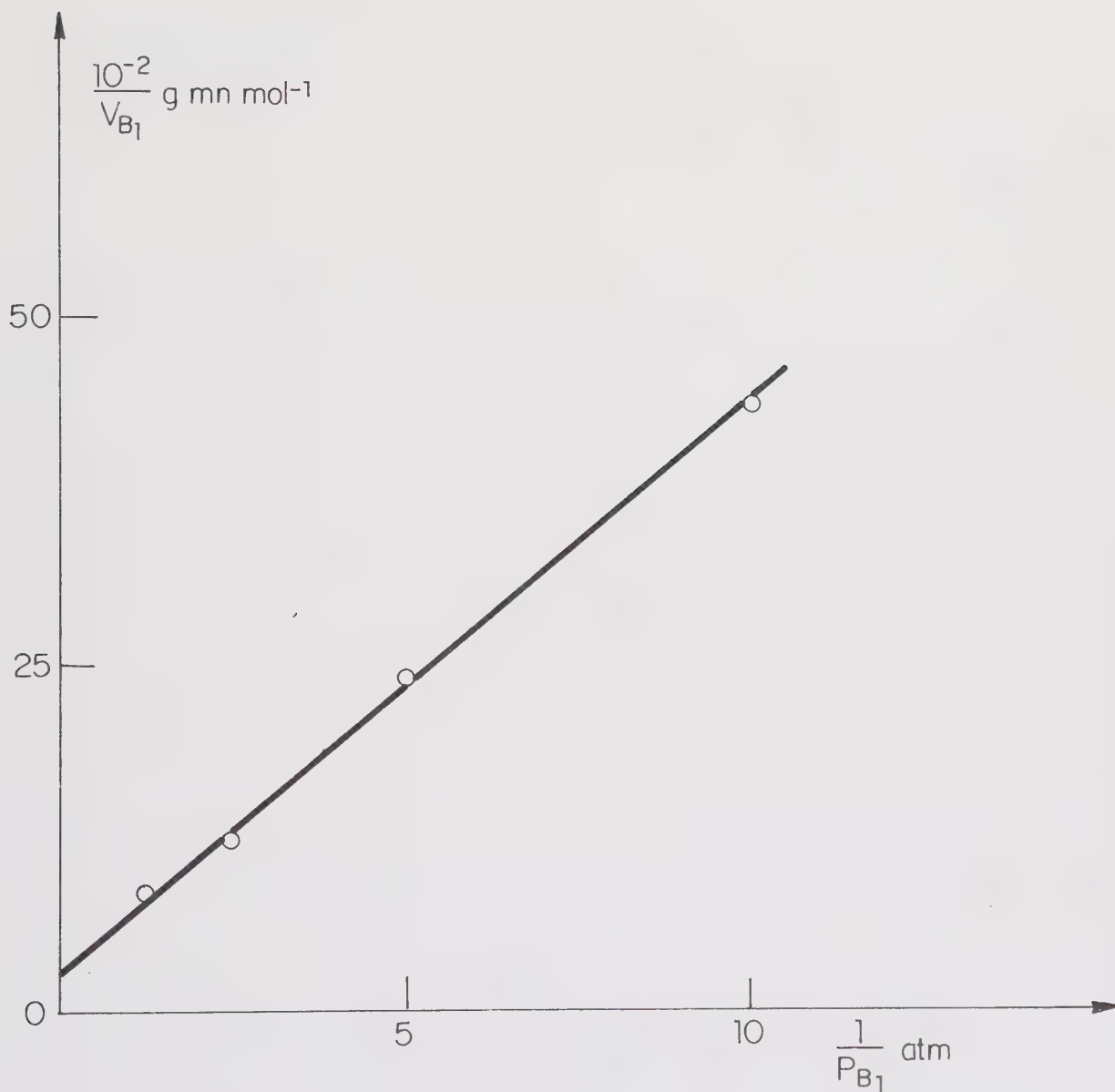


Figure 30

EXPLOITATION DE LA CINETIQUE INITIALE D'OXYDATION
DU BUTENE-1 (P_{B_1})

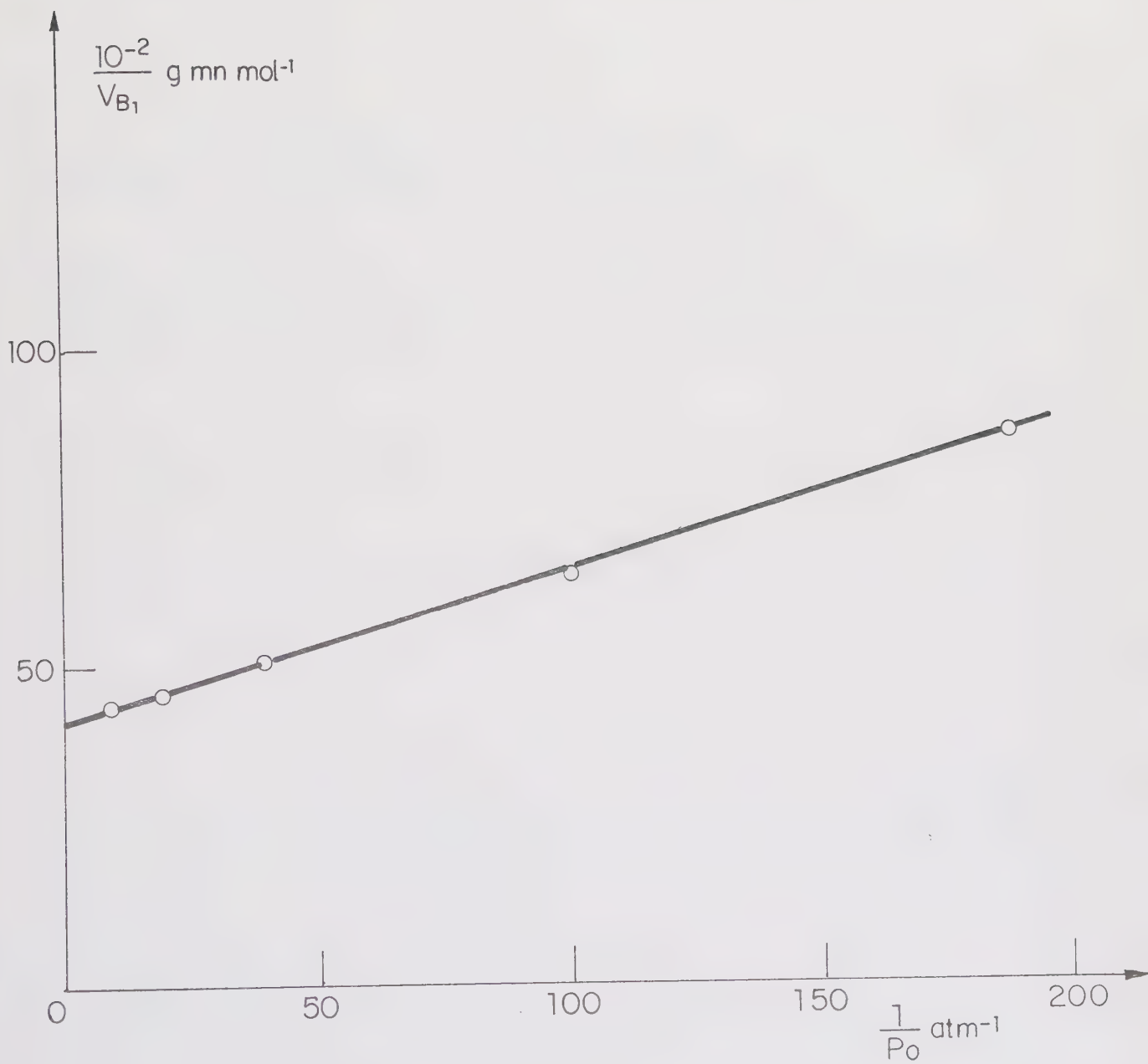


Figure 31

EXPLOITATION DE LA CINETIQUE INITIALE D'OXYDATION
DU BUTENE-1 (P_0)

et de $v_{B_3} = f(P_0)$ (tableau III.14, figure 32)

$$k_{B_3} = 7,0 \times 10^{-4} \text{ mol.mn}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

$$k_0 = 132 \times 10^{-4} \text{ mol.mn}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

Ces valeurs k_{B_3} et k_0 déduites de la cinétique initiale d'oxydation du butadiène ne sont données qu'à titre indicatif, car dans le calcul de la vitesse il n'a été tenu compte que des produits dégradés CO et CO₂.

Tous les résultats ayant été exploités selon le mécanisme d'oxydo-réduction superficiel invoqué, il nous apparaît utile d'examiner si toutes les valeurs déterminées (constantes de vitesse et énergie d'activation) dans l'étude de la cinétique gaz-solide et dans l'étude cinétique d'oxydation sont compatibles avec le mécanisme.

1. Comparaison des constantes de vitesse de réduction déduites de la cinétique gaz-solide et celles déduites de la cinétique initiale de l'oxydation du n-butane.

Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs de K et de k déterminées à 500°C.

Tableau IV.1

Constantes de vitesse de réduction

hydrocarbures	cinétique gaz-solide $K \times 10^4 \text{ mol.mn}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ atm}^{-1}$	cinétique initiale $k \times 10^4 \text{ mol.mn}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ atm}^{-1}$
n-butane B	6,4	6,7
butène-1 B ₁	21,2	24,1
butène-2 trans B _{2t}	23,6	28,0
butène-2 cis B _{2c}	—	24,0
butadiène B ₃	10,3	6,9

Les valeurs des constantes de vitesse calculées en cinétique gaz-solide (K) et en cinétique initiale (k) sont respectivement du même ordre pour chaque hydrocarbure. De plus il est intéressant de remarquer que les produits de la réaction (butène, butadiène) sont plus réactifs que le n-butane.

2. Comparaison des constantes de vitesse d'oxydation

Une différence apparaît entre les valeurs de K_0 (cinétique gaz-solide) et k_0 (cinétique d'oxydation), elle peut certainement s'expliquer par la difficulté de mesurer la vitesse d'une évolution rapide en analyse thermogravimétrique ; toutefois l'ordre de grandeur est respecté

$$K_0 = 93,8 \times 10^{-4} \text{ mol.mn}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

$$k_0 = 360 \times 10^{-4} \text{ mol.mn}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

Par contre le mécanisme d'oxydo-réduction superficiel implique que l'étape d'oxydation du catalyseur ne dépend en rien de l'hydrocarbure mis en jeu dans l'étape de réduction, donc les constantes k_0 déterminées lors de la cinétique initiale (butane, butène, butadiène) doivent être identiques ; effectivement les valeurs trouvées sont du même ordre, sauf pour le butadiène pour les raisons déjà citées.

3. Comparaison des valeurs de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation calculée en cinétique initiale d'oxydation du n-butane $E = 16,5 \text{ kcal/mol}^{-1}$ est pratiquement équivalente à celle calculée en cinétique gaz-solide pour l'étape de réduction du catalyseur $E_B = 17,7 \text{ kcal/mol}^{-1}$. Ce résultat était prévisible puisque la valeur E a été déterminée dans un domaine où l'ordre de réaction par rapport à l'oxygène est voisin de zéro.

IV.2. INTERPRETATION : CINETIQUE COURANTE

L'étude en cinétique courante, montrant une évolution parallèle du catalyseur et de l'atmosphère réactionnelle, rend très légitime l'application du mécanisme précédent. A partir de l'équation de vitesse :

$$v_B = \frac{k_0 P_O \cdot k_B P_B}{\lambda k_B P_B + k_0 P_O} \quad (\text{IX})$$

par intégration, se déduit la relation liant le temps de contact θ à la conversion de n-butane C

$$\frac{1}{k_B} \text{Log} \left(1 - \frac{C}{100}\right) + \frac{1}{k_0} \text{Log} \left(r - \frac{\lambda C}{100}\right) = -\theta \quad (\text{X})$$

où r représente le rapport initial $\frac{P_O}{P_B}$.

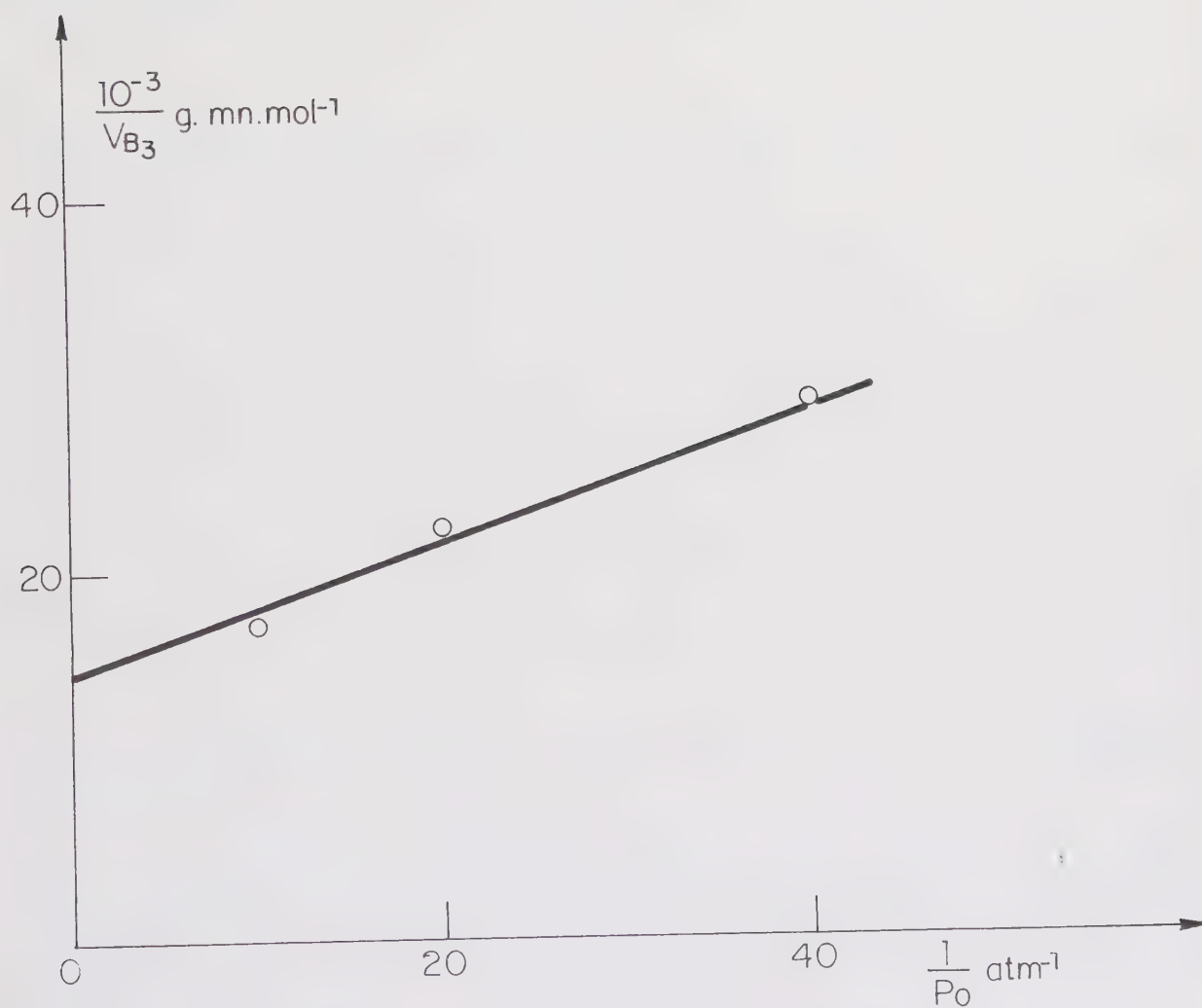


Figure 32

EXPLOITATION DE LA CINETIQUE INITIALE D'OXYDATION
DU BUTADIENE (P_0)

L'équation (X) permet d'exploiter les résultats obtenus en cinétique courante :

. avec les valeurs de k_0 et k_B déterminées en cinétique initiale nous pouvons obtenir la valeur de la conversion théorique de n-butane C_{TH} pour un θ donné et un r fixé. La figure 28 montre que C_{TH} se situe au-dessus de C , confirmant ainsi l'influence des produits de la réaction (butène, butadiène).

. avec les valeurs expérimentales de C et de θ ($r = 1,0$) à partir de l'équation (XI) nous pouvons déduire le rapport k_0/k_B en cinétique courante (figure 33).

$$\frac{1}{k_B} + \frac{1}{k_0} \frac{\text{Log} \left(r - \frac{\lambda C}{100} \right)}{\text{Log} \left(1 - \frac{C}{100} \right)} = - \frac{\theta}{\text{Log} \left(1 - \frac{C}{100} \right)} \quad (XI)$$

$$k_B = 5,5 \times 10^{-4} \text{ mol.mn}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

$$k_0 = 54,0 \times 10^{-4} \text{ mol.mn}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

$$\boxed{\frac{k_0}{k_B} = 9,8}$$

au lieu de 54,5 déterminé en cinétique initiale.

Nouvelle confirmation de l'influence des produits intermédiaires et de l'évolution du catalyseur, puisque ce rapport est lié à son équilibre oxydo-réducteur.

L'équation de vitesse de l'oxydation du n-butane en cinétique courante se déduit des exploitations précédentes (cinétique initiale) ; en effet l'étape de réduction du catalyseur doit tenir compte de l'influence des produits de la réaction (butène et butadiène) et sa vitesse peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$v_R = \left[k_B P_B + k_{B_1} P_{B_1} + k_{B_3} P_{B_3} \right] F_0 \quad (XII)$$

expression dans laquelle P_B , P_{B_1} , P_{B_3} représentent respectivement les pressions partielles de n-butane, butènes (butène 1 et butène 2), butadiène et, où k_B , k_{B_1} et k_{B_3} représentent les constantes de vitesse déterminées en cinétique initiale, F_0 exprimant la fraction oxydée du catalyseur.

L'étape d'oxydation reste inchangée :

$$v_O = k_O P_O F_R$$

En régime stationnaire les vitesses des deux étapes du mécanisme deviennent à la stoechiométrie près λ , identiques

$$v_R = \frac{v_O}{\lambda} \quad (\text{XIII})$$

A partir de ces trois équations, nous pouvons comme précédemment, déduire le rapport des fractions oxydées et réduites du catalyseur :

$$\frac{F_O}{F_R} = \frac{k_O P_O}{\lambda P_B \left[k_B + k_{B1} \frac{P_{B1}}{P_B} + k_{B3} \frac{P_{B3}}{P_B} \right]} \quad (\text{XIV})$$

Cette équation fait apparaître clairement l'influence des produits de la réaction sur le catalyseur qui provoque son évolution plus rapide vers l'état réduit "molybdite de catalyse" (tableau III.16).

L'expression de la vitesse de réaction du n-butane avec l'oxygène en présence de molybdate de cobalt s'écrira alors :

$$v_B = \frac{k_B P_B \cdot k_O P_O}{\lambda P_B \left[k_B + k_{B1} \frac{P_{B1}}{P_B} + k_{B3} \frac{P_{B3}}{P_B} \right] + k_O P_O} \quad (\text{XV})$$

Cette équation permet l'exploitation de tous les résultats obtenus dans l'étude cinétique de la réaction d'oxydation du n-butane.

IV.3. INTERPRETATION ANALYTIQUE DU MECANISME

L'identité des expressions de vitesse obtenues en cinétique initiale d'oxydation et en cinétique initiale gaz-solide, nous suggère une exploitation géométrique du mécanisme d'oxydo-réduction superficiel.

En effet, l'évolution du catalyseur (figure 34) peut, à partir de l'expression de la vitesse initiale ($\lambda = 1,0$) et du rapport des fractions oxydées et réduites (F_O/F_R), s'exprimer par une équation cartésienne paramétrique.

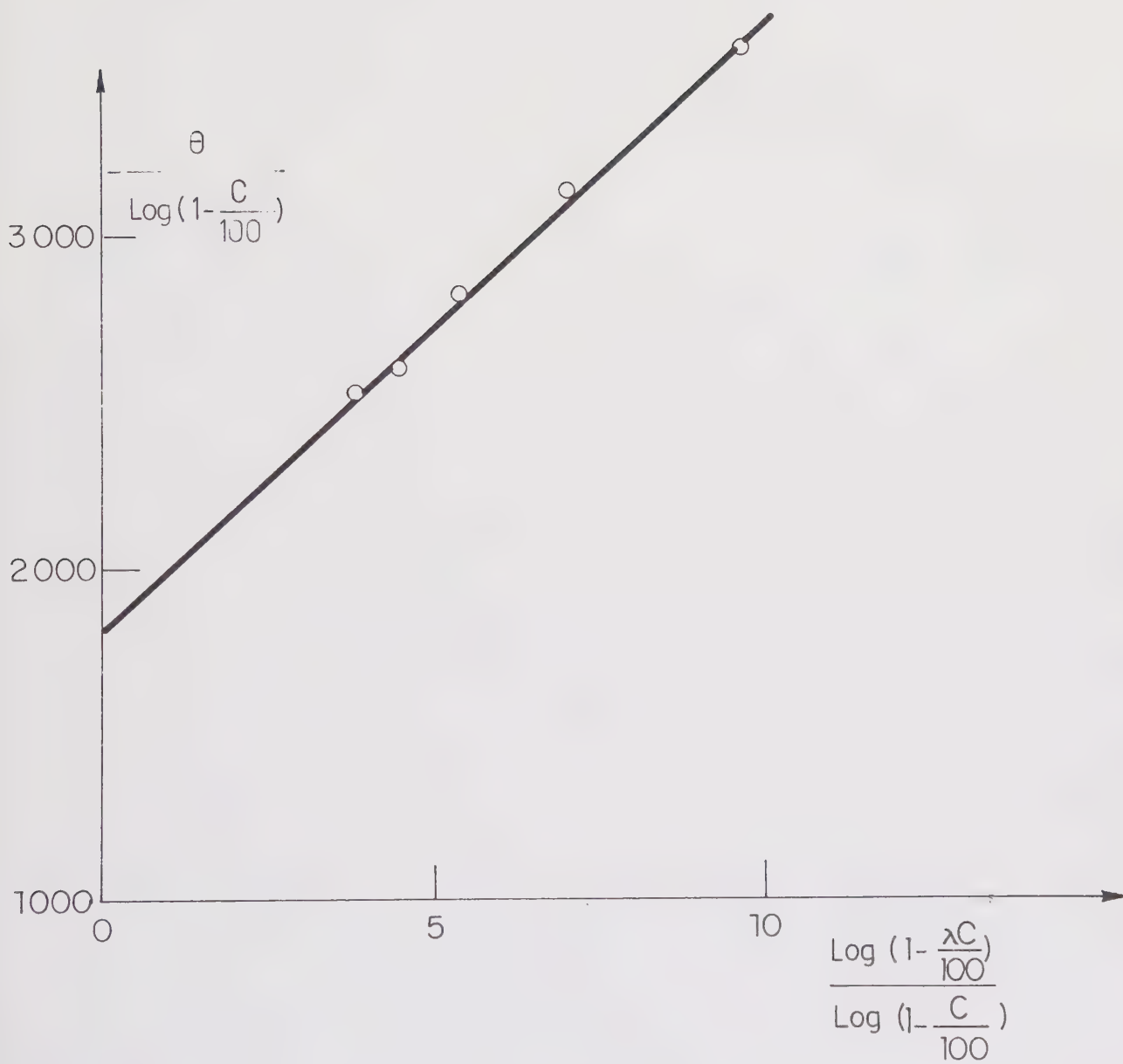


Figure 33

DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE
EN CINETIQUE COURANTE

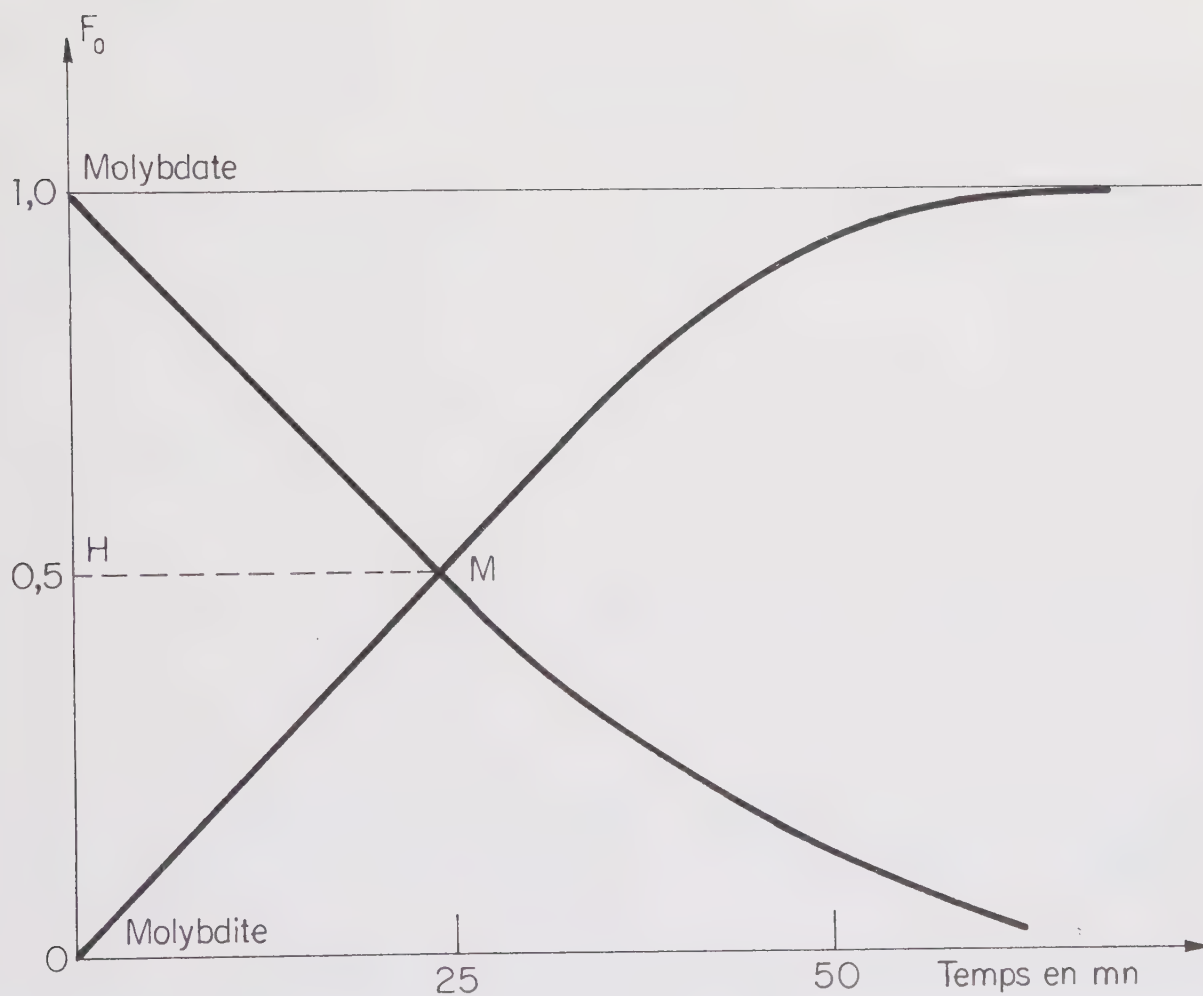


Figure 34

EVOLUTION DU CATALYSEUR

Réduction : $P_B = 0,1 \text{ atm}$

Oxydation : $P_O = 0,01 \text{ atm}$

De l'équation de vitesse de l'étape de réduction :

$$V = K_R P_R F_O$$

et du rapport :

$$\frac{F_O}{F_R} = \frac{K_O P_O}{K_R P_R}$$

on peut déduire, sans même tracer les tangentes initiales aux courbes de réduction et d'oxydation (vitesse de ces deux étapes à peu près constante en fonction du temps), la composition du catalyseur en un point M repéré par ses coordonnées OH = y ; HM = x

$$K_R P_R = \frac{1-y}{x} \quad \text{et} \quad F_O = y$$

et aussi obtenir l'équation paramétrique

$$y^2 - y + xV = 0$$

Pour chaque valeur donnée à V, le catalyseur a une évolution particulière ; nous pouvons donc créer ainsi un faisceau de courbes d'isovitesse (figure 35).

Ces courbes permettent :

. de choisir, pour une vitesse donnée ($6,4 \times 10^{-5} \text{ mol.mn}^{-1} \text{ g}^{-1}$) diverses conditions de pression partielle de réactif (n-butane et oxygène) ; exemple : les points P ($P_B = 0,1 \text{ atm}$; $P_O = 0,1 \text{ atm}$) et R ($P_B = 0,6 \text{ atm}$; $P_O = 0,02 \text{ atm}$).

. de choisir la pression partielle de l'un des réactifs (n-butane) en fixant la pression partielle de l'autre (oxygène) pour avoir une vitesse déterminée ; exemple : le point S, $V = 12,8 \times 10^{-5} \text{ mol.mn}^{-1} \text{ g}^{-1}$ et $P_O = 0,1 \text{ atm}$ n'entraînent que $P_B = 0,1 \text{ atm}$.

IV.4. REMARQUES COMPLEMENTAIRES

Il nous est apparu nécessaire d'ajouter une dernière partie à notre interprétation dans le but :

1. de fournir une hypothèse d'explication de certains résultats expérimentaux.

2. d'apporter, grâce à un examen objectif de la bibliographie, quelques éclaircissements complémentaires sur le schéma réactionnel intime du mécanisme d'oxydo-réduction superficiel.

1. De l'analyse comparative des résultats, il ressort une différence entre la valeur de la sélectivité (butène et butadiène) obtenue en cinétique courante et celle obtenue en utilisant le réacteur micro-catalytique pulsé. En effet, à conversion égale, dans un cas la sélectivité en butène et butadiène est de l'ordre de 55 (tableau III.15) alors que dans l'autre elle est de l'ordre de 95 (tableau III.2). Une explication peut être donnée en invoquant l'influence de l'oxygène introduit (cinétique courante) dont une partie peut s'absorber sur le catalyseur et ainsi provoquer une réaction importante de dégradation en oxydes de carbone CO, CO₂.

Cette chimisorption peut s'interpréter en faisant intervenir des sites d'adsorption sélective de l'oxygène; pour ce qui nous concerne, il apparaît dans le catalyseur deux sortes de site qui semblent être responsables de l'augmentation de dégradation :

. l'un se trouve dans la phase réduite du catalyseur ; l'oxyde de cobalt CoO considéré comme un catalyseur de combustion totale des hydrocarbures qui réalise cette réaction selon un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood ou de type Rideal (45).

. l'autre provient du phénomène de variation de coordinance à la surface ne se trouve pas toujours sous forme CoO₆, mais parfois sous forme CoO₄, l'adsorption d'oxygène peut reconstituer l'octaèdre de coordination, avec cependant deux liaisons cobalt oxygène plus fragiles. En particulier, cette adsorption paraît expliquer parfaitement la sélectivité plus faible en butène et butadiène observée pour les deux premières injections de n-butane.

2. Dans les deux premières parties de l'interprétation, volontairement aucune allusion n'a été faite à l'acte primaire du mécanisme d'oxydo-réduction superficiel : la réaction intime du n-butane avec la fraction oxydée du catalyseur CoMoO₄. La littérature, comme nous l'avons déjà signalée, est inexistante sur ce sujet, mais par contre très importante dans le cas de l'oxydation du butène sur molybdate de bismuth (2 MoO₃, Bi₂O₃). Toutefois, il paraît intéressant d'examiner certains travaux dont les résultats appliqués à notre cas pourraient donner une première explication de l'attaque du molybdate de cobalt par le n-butane.

En général, il est admis que les catalyseurs (45) ayant une liaison métal-oxygène à caractère de double liaison Mo = O sont susceptibles

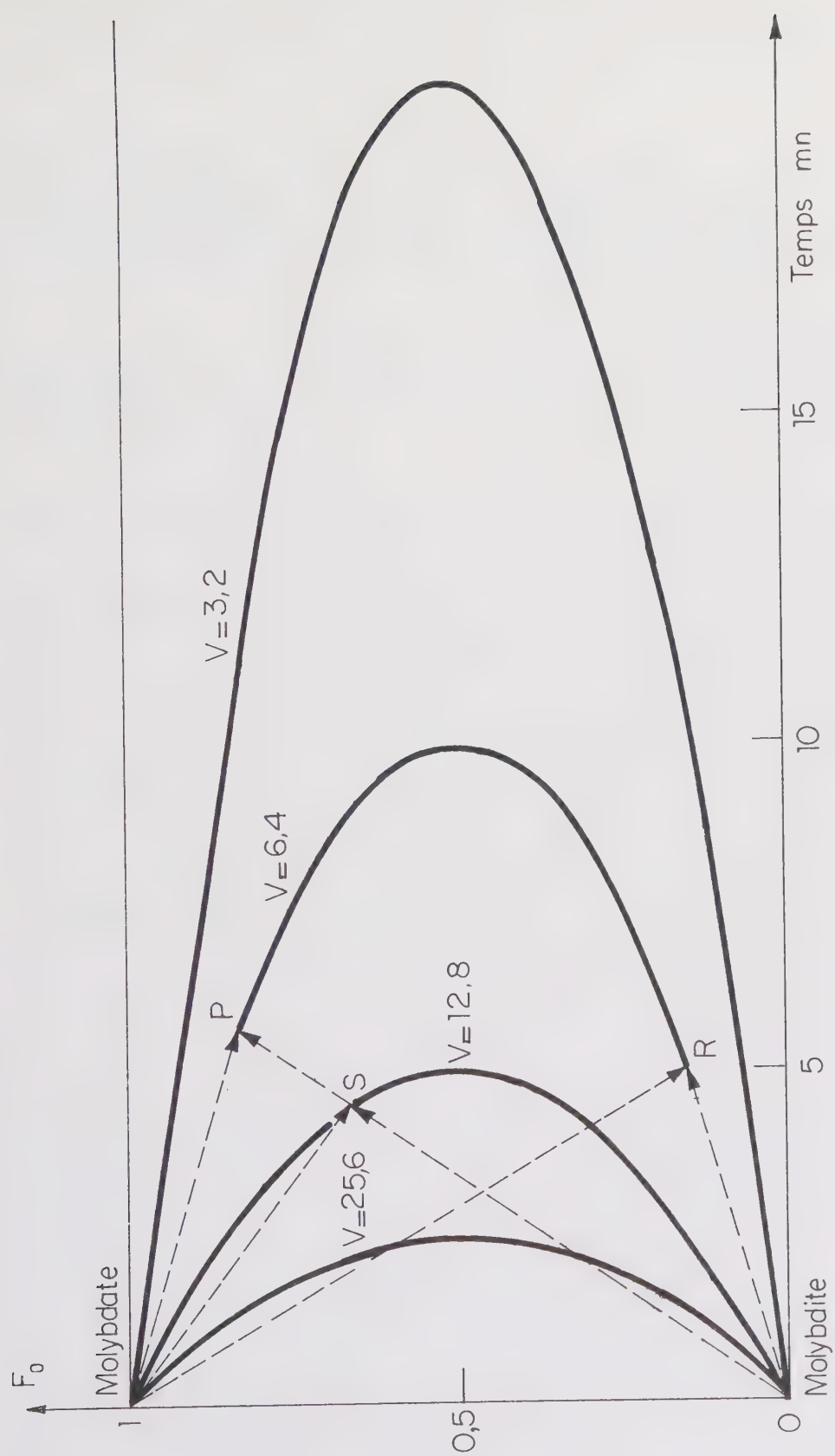


Figure 35
 COURBES D'ISOVITESSE
 $V \times 10^5$

de réaliser des oxydations catalytiques ménagées d'hydrocarbures (butène) selon un mécanisme d'oxydo-réduction superficiel, les molybdates de cobalt, bismuth, manganèse et nickel entrent dans cette catégorie ; de plus le deuxième métal a une influence sur la force de la double liaison, en particulier le cobalt qui augmente la labilité des oxygènes.

Certains auteurs (47), en utilisant d'une part le caractère particulier de la liaison molybdène-oxygène et d'autre part la labilité des hydrogènes allyliques, envisagent une réaction du butène avec le molybdène et son environnement.

Notre exemple est a priori différent puisque le n-butane ne possède pas de position allylique, mais s'en rapproche en deux points :

- . toutes les liaisons C-H n'ont pas la même intensité (liaison plus faible de l'hydrogène avec un carbone secondaire).

- . liaison Mo=O plus fragile dans le molybdate de cobalt.

Il paraît donc concevable que l'acte premier du mécanisme d'oxydation du n-butane soit son adsorption sur le complexe coordonné molybdène-oxygène.

En fait ceci n'est certainement qu'un début d'explication, car le composé réduit qui se forme dans l'étape de réduction est un mélange de molybdite de cobalt et d'oxyde de cobalt, ce qui introduit une plus grande complexité dans le mécanisme.

CONCLUSIONS GENERALES

Dans l'étude explorative, après avoir défini les conditions de préparation du catalyseur, nous avons mis en évidence les points essentiels à étudier pour accéder au mécanisme réactionnel :

- . présence dans le catalyseur au cours de la réaction de deux phases ; l'une oxydée que nous avons appelée (γ), l'autre réduite, le molybdite de cobalt $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$.

- . évolution parallèle du catalyseur et des performances (conversion, rendements) avec la composition de l'atmosphère réactionnelle (n-butane, oxygène, produits de la réaction).

L'étude du solide catalytique a permis de définir avec précision les phases présentes dans le catalyseur :

- . la phase oxydée (γ) identique à la phase (a) du molybdate de cobalt que nous avons caractérisée par sa structure monoclinique à coordination 4 pour le molybdène et 6 pour le cobalt, ce qui la différencie de la phase (b) et par son domaine de stabilité, à 500°C la seule phase oxydée présente dans le catalyseur est la phase (a).

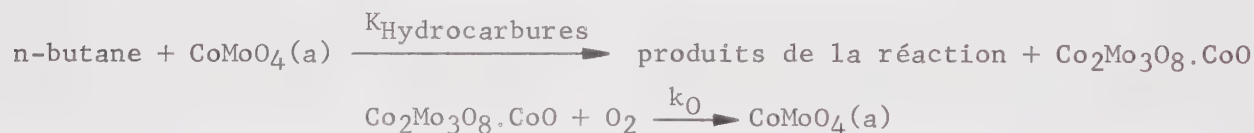
- . la phase réduite, appelée "molybdite de catalyse" que nous avons caractérisée par sa structure et sa composition $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8.\text{CoO}$. Dans les conditions de la réaction d'oxydation catalytique du n-butane, le catalyseur évolue entre la phase (a) et le composé réduit "molybdite de catalyse".

La cinétique initiale d'évolution du catalyseur en présence des réactifs pris isolément a fait apparaître que la réduction du catalyseur oxydé s'effectue avec un ordre unitaire par rapport à l'hydrocarbure (butane, butène) et que l'oxydation du catalyseur réduit s'effectue également avec un ordre unitaire par rapport à l'oxygène. Les valeurs déterminées pour la constante de réduction (K_B) et pour celle de l'oxydation (K_O) montrent que l'oxydation du catalyseur est bien plus rapide que sa réduction.

L'étude de l'évolution de la réaction par la méthode microcatalytique pulsée a prouvé que la réaction d'oxydation du n-butane est possible, avec une conversion importante, en présence du catalyseur et en l'absence d'oxygène en phase gazeuse, par l'intermédiaire de l'oxygène du réseau de la phase (a).

Enfin, l'étude cinétique de la réaction d'oxydation du n-butane en présence de molybdate de cobalt (a) a confirmé l'étude explorative en précisant d'une part en cinétique initiale l'ordre de réaction des réactifs : unitaire pour le n-butane et nul pour l'oxygène à partir d'une pression partielle déterminée et des produits (butène, butadiène) : unitaire. D'autre part en cinétique courante, l'influence des produits de la réaction sur l'évolution de la conversion (C) et du catalyseur.

Tous les résultats obtenus ont pu être interprétés par un mécanisme d'oxydo-réduction superficiel en deux étapes :



qui nous a permis, après examen de la cohérence des constantes de vitesse trouvées en cinétique initiale gaz-solide (K) et en cinétique initiale d'oxydation (k), de donner une expression générale à l'évolution du catalyseur au cours de la réaction

$$\frac{F_O}{F_R} = \frac{k_O P_O}{\lambda P_B \left[k_B + k_{B1} \frac{P_{B1}}{P_B} + k_{B3} \frac{P_{B3}}{P_B} \right]}$$

et à la vitesse d'oxydation catalytique du n-butane

$$v_B = \frac{k_B P_B \cdot k_O P_O}{\lambda P_B \left[k_B + k_{B1} \frac{P_{B1}}{P_B} + k_{B3} \frac{P_{B3}}{P_B} \right] + k_O P_O}$$

En conclusion, notre travail a montré que l'oxydation catalytique du n-butane est réalisée selon un mécanisme d'oxydo-réduction superficiel.

Si ce sujet suscite de nouveaux travaux, il apparaît souhaitable qu'ils soient orientés vers l'étude de la semi-conductivité du catalyseur et de la diffusion des oxygènes du réseau catalytique.

ANNEXE I

APPAREILLAGE

L'appareillage est présenté sous le titre du chapitre auquel il se rapporte.

I. ETUDE DE LA REACTION GAZ-SOLIDE

L'appareillage utilisé (figure 36) pour réaliser cette étude comprend :

a/ L'alimentation

Oxygène, azote et hydrocarbures (pureté 99,9) fournis par l'air liquide. La mesure de débit pour chacun des réactifs se fait par rotamètre Krone, des débitmètres à bulles permettent en outre de contrôler périodiquement par mesure directe les débits d'hydrocarbure, d'oxygène et d'azote. Ces gaz passent ensuite dans un mélangeur et sont admis ensuite dans la partie préchauffage du réacteur.

b/ L'analyse thermogravimétrique

Qui comprend un ressort en quartz dont le mouvement suivi par un système optique permet de mesurer l'évolution du poids de l'échantillon.

Le catalyseur (200 mg) est placé dans une nacelle en verre Pyrex suspendue au ressort en quartz.

Un four tubulaire chauffé électriquement permet de porter l'ensemble (nacelle, catalyseur et réacteur) à une température donnée qui est contrôlée par un thermocouple.

II. ETUDE DE LA REACTION GAZ-SOLIDE (réacteur micro-catalytique pulsé)

L'appareillage utilisé (figure 37) pour réaliser cette étude comprend deux parties :

a/ La partie "étude de la réaction"

Elle se compose :

- . d'une alimentation en hélium sous une pression relative de 1 bar
- . d'un sas de $0,25 \text{ cm}^3$ utilisé pour injecter des réactifs (O_2 ou nC_4H_{10}) dans le gaz porteur.

. d'un réacteur en acier inox chauffé à l'aide d'un four à creuset plein de sable (homogénéité de température) ; ce réacteur est rempli de catalyseurs sur une longueur variant avec le temps de contact, le volume restant est comblé avec de l'alumine α . L'effluent sortant du réacteur peut être envoyé soit dans une analyse, soit à l'extérieur après un passage dans une vanne qui crée une perte de charge équivalente à la colonne de chromatographie.

b/ La partie "étalonnage"

Elle se compose :

- . d'une alimentation et d'un sas identique au précédent
- . d'un réacteur semblable à celui du circuit "étude de la réaction" mais qui est rempli de billes d'alumine α et à la température ambiante. A la sortie de ce réacteur se trouve le même système d'analyse et la même dérivation.

Le système d'analyse commun aux deux parties se compose d'un chromatographe à deux colonnes : l'une étant utilisée pour séparer l'oxygène, le monoxyde de carbone et l'azote, l'autre permettant la séparation des hydrocarbures.

III. ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION

L'appareillage utilisé (figure 38) pour réaliser cette étude comprend :

a/ Un système d'alimentation

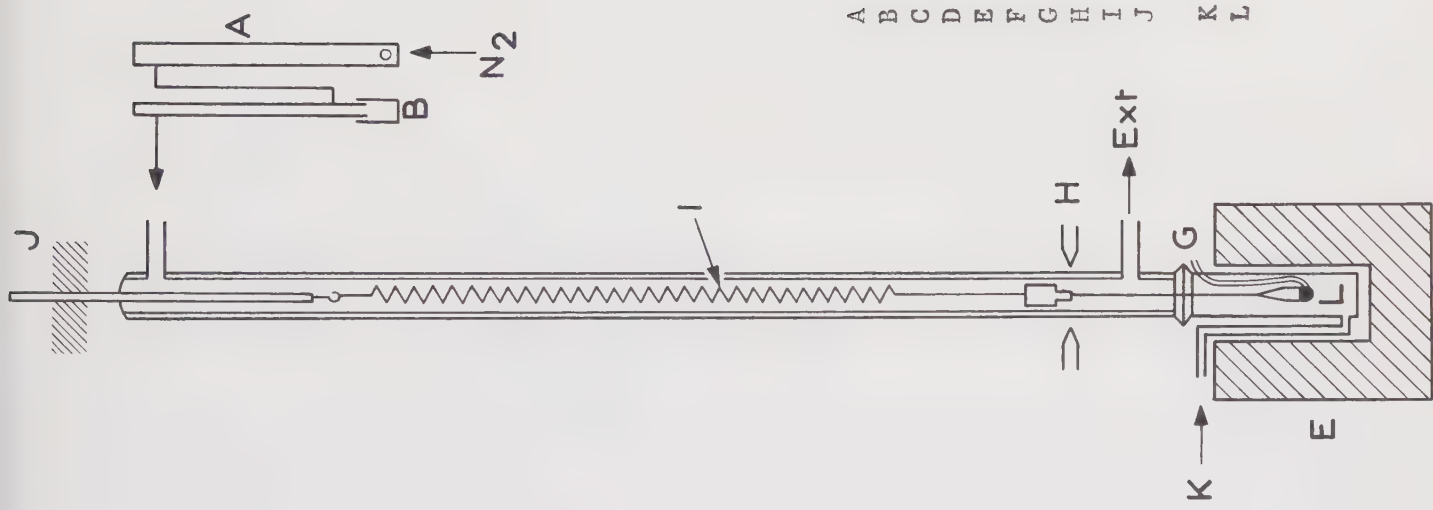
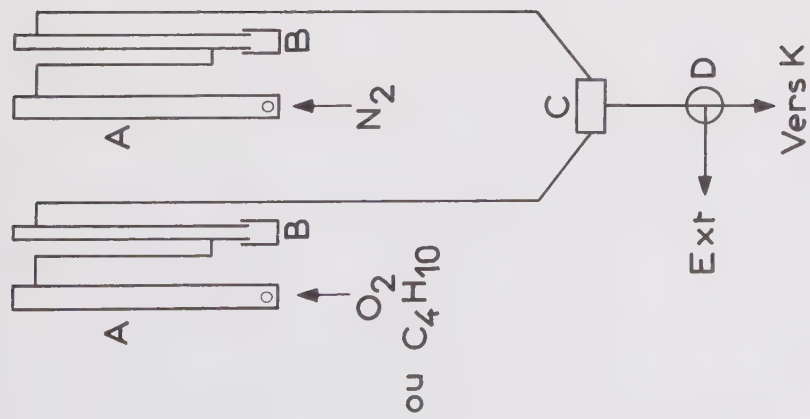
Identique à celui décrit dans I avec en plus entre le mélangeur et le réacteur un dispositif permettant la prise d'échantillon de gaz, de façon à contrôler la composition du mélange initial.

b/ Le réacteur

Il est constitué d'un tube en quartz de 2,5 cm de diamètre pour une longueur de 68 cm, placé dans un four tubulaire, chauffé électriquement. Les températures dans le catalyseur et dans la zone, comprise entre le four et le réacteur, sont mesurées par des thermocouples (chromel alumel). Un remplissage d'alumine α permet de maintenir le catalyseur dans la position choisie.

c/ La récupération

L'effluent du réacteur passe dans un réfrigérant à eau et dans une série de barboteurs à eau. Ensuite un dispositif de prise d'échantillon de gaz permet l'analyse. Le débit à la sortie est mesuré par un compteur.



- A Rotamètres
- B Compte-bulles
- C Mélangeur
- D Robinet à 3 voies
- E Four thermorégulé
- F Réacteur
- G Thermocouple
- H Cellule photoélectrique en quartz
- I Ressort en quartz
- J Mécanisme d'asservissement
- K Entrée des réactifs
- L Nacelle

Figure 36
ETUDE DE LA REACTION GAZ-SOLIDE

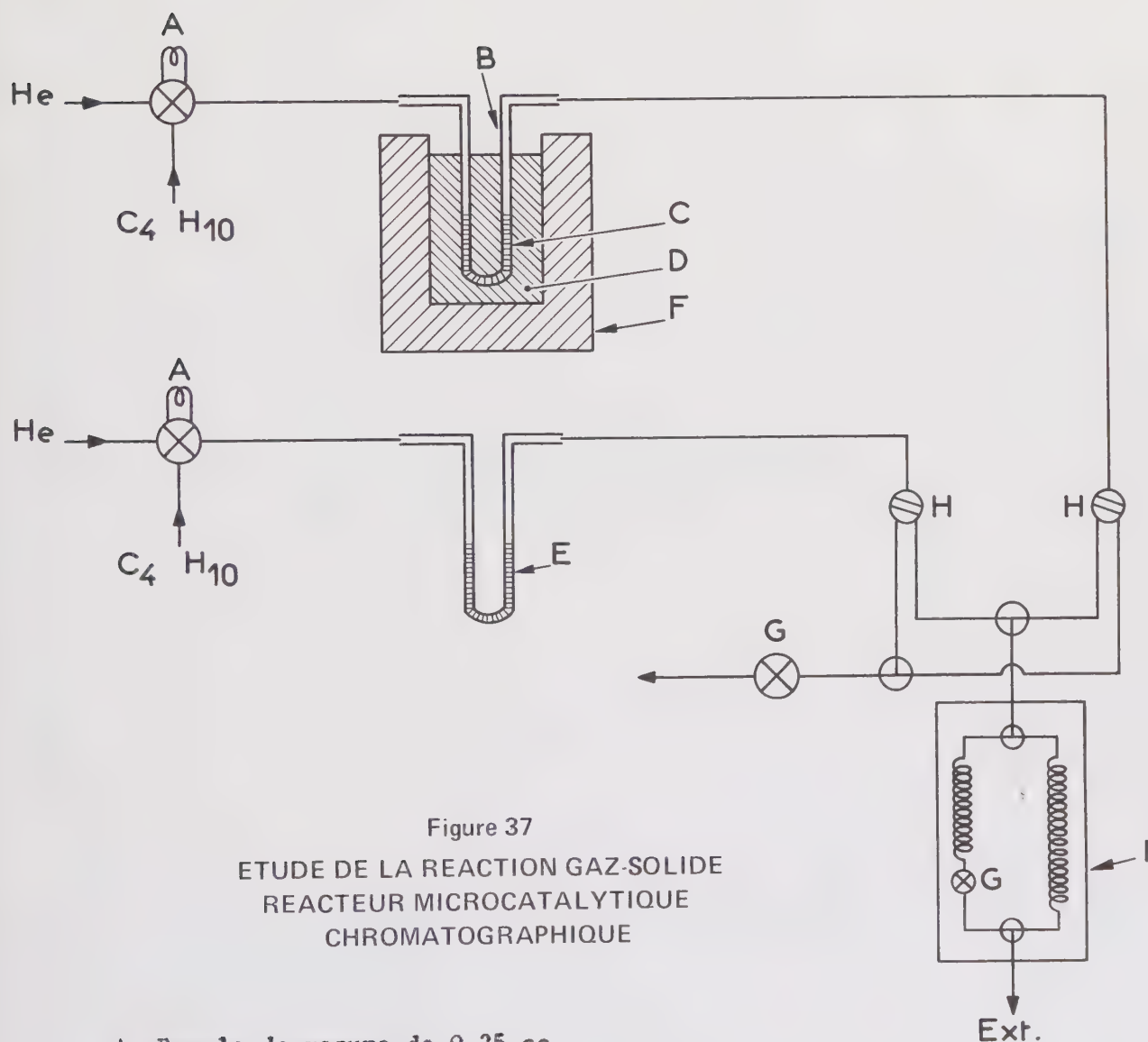
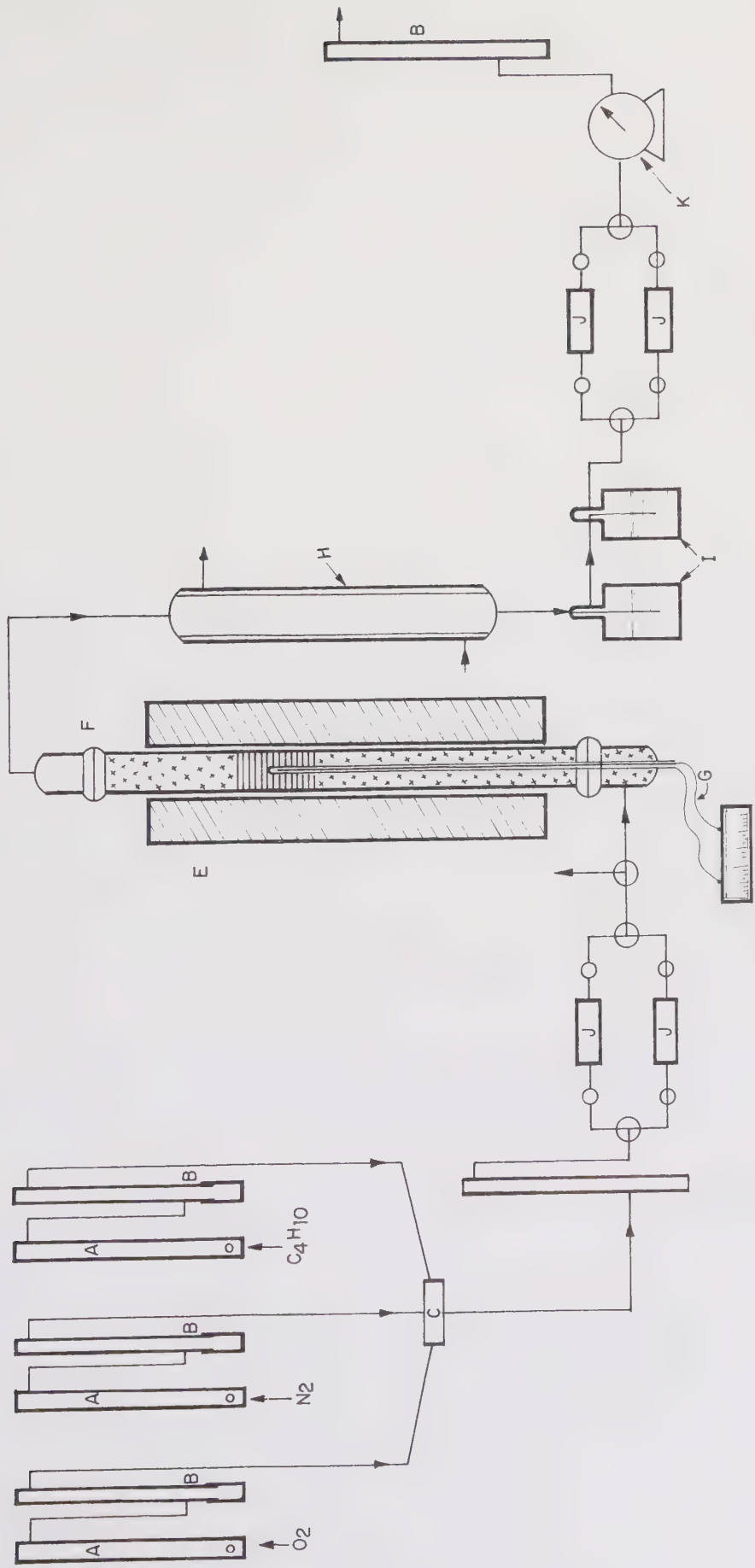


Figure 37
 ETUDE DE LA REACTION GAZ-SOLIDE
 REACTEUR MICROCATALYTIQUE
 CHROMATOGRAPHIQUE

- A Boucle de mesure de 0,25 cc
- B Réacteur tubulaire
- C Catalyseur
- D Sable
- E Alumine
- F Four thermorégulé
- G Robinets compensateurs de perte de charge
- H Robinets à 2 voies
- I Chromatographe et ses colonnes

Figure 38

ETUDE DE LA CINETIQUE DE LA REACTION



- A Rotamètres pour réactifs
- B Compte-bulles
- C Mélangeur
- D Robinet à 3 voies
- E Four thermostaté

- F Réacteur Quartz
- G Thermocouple
- H Réfrigérant
- I Barboteur à eau
- J Ampoules d'analyses
- K Compteur à eau

ANNEXE II

ANALYSE

Sous cette rubrique seront décrites les techniques ayant permis de doser et d'analyser les produits gazeux et solides obtenus dans la réaction d'oxydation du n-butane sur molybdate de cobalt.

I. ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

Le chromatographe utilisé est du type "Aérogaph P90", la détection se fait par catharométrie. Le gaz porteur employé est l'hélium, son débit varie de 40 à 60 cm³/mn. La température de la colonne a été fixée à 40°C. L'échantillon gazeux est injecté au moyen d'un sas de 0,5 cm³.

Le spectre des produits gazeux étant très large, une seule colonne de chromatographie n'est pas suffisante pour séparer des produits aussi dissimilaires que l'oxygène et le butadiène. Les deux colonnes suivantes ont été utilisées :

. colonne permettant la séparation des gaz O₂-CO-N₂-CH₄ de 1,50 m de long et de 6 mm de diamètre, remplie de tamis moléculaires 13 X préalablement séché. La durée d'élution du mélange est de 15 mn.

. colonne permettant la séparation des hydrocarbures, du CO₂, de 18,50 m de long, 8 mm de diamètre ; elle se compose de deux parties mises bout à bout, l'une de 1,50 m remplie d'une phase stationnaire constituée de 20 % poids d'hexadécane déposé sur firebrick (40 à 60 mesh), l'autre de 17 m rempli d'une phase stationnaire constituée de 30 % poids d'un mélange

(70 % poids de carbonate de propylène, 30 % poids de glutaronitrile) déposé sur firebrick.

Les gaz injectés sont élués dans l'ordre suivant :

. Air-C₂H₄-CO₂-C₄H₁₀-C₄H₈-1-C₄H₈-2t-C₄H₈-2c-C₄H₆

la durée d'élution d'un tel mélange est de 50 mn.

L'analyse quantitative des produits gazeux a été réalisée grâce à l'emploi de mélanges étalons composés des gaz cités.

II. ANALYSE DES PRODUITS SOLIDES

L'analyse quantitative des produits solides, dosage du molybdène et du cobalt dans les catalyseurs, a été effectuée par fluorescence X et par analyse chimique.

L'analyse qualitative a été essentiellement faite par diffraction aux rayons X.

Ces mesures physiques ont été en majeure partie réalisées par le service de Physique de l'Institut Français du Pétrole.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) V.K. SKARCHENKO
Russian Chemical reviews, 1968, 371.
- (2) T.C. BISSOT et K.A. BENSON
Ind. Engng. chem., 1963, 2(1) 57.
- (3) U.S. P. 2.625.519
- (4) U.S. P. 2.691.660
- (5) Brevet français F. 1.333.494
- (6) U.S. P. 3.320.331
3.119.111
- (7) F. CORBET et C. EYRAUD
Bull. Soc. Chim., 1961, 571.
- (8) P. PASCAL
Traité de chimie minérale, tome XIV, 671.
- (9) H. PEZERAT
Thèse, Paris 1967.
- (10) G.W. SMITH
Acta Crystallogr., 1962, 1054.
- (11) Y. COLLEUILLE
Thèse, Lyon 1955.

- (12) P. BOUTRY, Ph. COURTY, J.C. DAUMAS et R. MONTARNAL
Bull. Soc. Chim., 1968, 10, 4050.
- (13) L. KATZ, R. WARD et W.M. Mc CARROLL
J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 5410.
- (14) M. GLEISER, W.L. LARSEN, R. SPEISER et W. SPRETNAK
Symposium on metals in high temperature environment
ASTM, 1955, 65.
- (15) P. RICOL
C. R. Acad. Sci., 1963, 256, 315.
- (16) P. BOUTRY, J.C. DAUMAS et R. MONTARNAL
C. R. Acad. Sci., 1967, 264-81.
- (17) P. JIRU, B. WICHTERLOVA et J. TICHY
Proceedings 3d intern congress on catalysis
North Holland Publ. Amsterdam, 1964, 199.
- (18) P.A. BATIST, G.J. KAPTEIJNS, B.C. LIPPENS et G. SCHUIT
J. of Catalysis, 1967, 7-33.
- (19) G.K. BORESKOV
Discussions of the faraday society, 1966, 41, 263.
- (20) R.M. LEVY
J. Phys. Chem., 1968, 72-7 , 2609.
- (21) P. MARS
Thèse université de Delft, 1958.
- (22) G.W. SMITH
Acta Cristollagr., 1965, 29, 269.
- (23) P. BOUTRY, J.C. DAUMAS, R. MONTARNAL, P. COURTINE
et G. PANNETIER
Bull. Soc. Chim., 1969, 4811.
- (24) G.M. CLARK et W.P. DOYLE
J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, 28, 1185.
- (25) J.Y. TRAMBOUZE et A. SILVENT
Proceeding 4th intern symposium on the reactivity
of solids - Elsevier publ. Amsterdam, 1961, 512.
- (26) J.S. LIPOVKINA, M. MEILL'MAN et coll.
Z. Struck. Khim., 1965, 6(4), 643.

- (27) S.C. ABRAHAM'S et J. REDDY
J. Chem. Phys., 1965, 43(7), 2533.
- (28) S.C. ABRAHAM'S
J. Chem. Phys., 1967, 46(6), 2052.
- (29) A.W. SLEIGHT et B.L. CHAMBERLAND
Inorg. Chem., 1968, 7(8), 1672.
- (30) A.W. SLEIGHT, B.L. CHAMBERLAND et J.F. WEIHER
Inorg. Chem., 1968, 7(6), 1093.
- (31) W.L. LARSEN
Thèse Ohio State university, 1966.
- (32) A.P. YOUNG et C.M. SCHWARTZ
Science, 1963, 14, 348.
- (33) P. COURTINE, P. CORD, G. PANNETIER, J.C. DAUMAS
et R. MONTARNAL
Bull. Soc. Chim., 1969, 4816.
- (34) G.M. CLARK et W.P. DOYLE
Spectrochim. Acta, 1966, 22(8), 1441.
- (35) L.N. DEM'JANEC, U.V.I. JUKHIN, A.V. CICAGOV
et N.V. BELOV
Neorg. Material, 1967, 3(12), 2221.
- (36) P. COURTINE et J.C. DAUMAS
C. R. Acad. Sci., 1969, 268, 1568.
- (37) H. KASPER
Monatsh Chem., 1968, 99, 1090.
- (38) P. COURTINE
Thèse, Paris 1966.
- (39) P. ENGELHARD
Thèse, Lyon 1959.
- (40) L. DEMOURGUES
Chim. Anal., 1963, 3, 45.
- (41) S.Z. ROGINSKII
Kinet. Ka et Catalysis, 1960, 1(2), 287.

- (42) J.E. GERMAIN
C. R. Acad. Sci., Paris 1966, 263.
- (43) S.Z. ROGINSKII, R.A. ZIMIN et M.I. YANOVSKII
Doklady Akad., 1965 (1), 164.
- (44) R.A. ZIMIN, S.Z. ROGINSKII et M.I. YANOVSKII
Neft. Khim., 1966 (3) 6, 374.
- (45) F. TRIFIRO et I. PASQUON
Journal of Catalysis, 1969, 412.
- (46) J.M. LIPSCH
Thèse Eindhoven, 1968.
- (47) P.H. BATIST
Journal of Catalysis, 1968, 12, 45.

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

LA SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE

Vu et approuvé :
Paris, 1er juin 1970
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Robert MALLET

